Synthese und Eigenschaften monomerer und polymerer Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)- und Phthalocyaninatogermanium(IV)-Komplexe

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Konrad F. Fischer
aus Köln-Mülheim

1984

LIBRARY
NEW YORK
STATE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536524_0002

Synthese und Eigenschaften monomerer und polymerer Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)- und Phthalocyaninatogermanium(IV)-Komplexe

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Konrad F. Fischer
aus Köln-Mülheim

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juni 1984

Dekan	: Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	: Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	: Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Festkörper	4
1.3	Klassifizierung und Beispiele organischer Leiter	7
1.4	Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters und dessen experimenteller Realisierung	10
2	Tetrabenzoporphyrine und Phthalocyanine	19
2.1	Darstellung	21
2.2	Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften	26
3	Aufgabenstellung	32
4	Ergebnisse	36
4.1	Synthesen und Eigenschaften von Derivaten des Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Systems	36
4.1.1	Vorbemerkung	36
4.1.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen TBPZn und $TBPH_2$	37
4.1.3	Darstellung von TBPFe und $TBPFe(py)_2$	41
4.1.4	Monomere und polymere Tetrabenzophorphyrinato-eisen(II)-Komplexe mit Isocyanidliganden	47
4.1.5	Spektroskopische Charakterisierung	50
4.1.5.1	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	50
4.1.5.2	^{13}C-Kernresonanzspektroskopie	57
4.1.5.3	IR-Spektroskopie	60
4.1.5.4	FIR-Spektroskopie	66
4.1.5.5	Thermische Analysen	67

4.1.5.6	UV/VIS-Spektroskopie	68
4.1.5.7	Massenspektroskopie	74
4.1.6	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Stickstoffdonorliganden	75
4.1.6.1	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyrazin	75
4.1.6.2	IR-Spektroskopie	77
4.1.6.3	Thermische Analysen	80
4.1.6.4	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyridazin und s-Tetrazin	82
4.2	Versuche zur Darstellung von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(III)-Verbindungen	86
4.3	Substituierte Tetrabenzoporphyrine	88
4.3.1	Vorbemerkung	88
4.3.2	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System	90
4.3.3	Spektroskopische Untersuchungen	95
4.3.4	Synthesen zum Oktachlortetrabenzoporphyrin	98
4.4	Phthalocyaninatogermanium-Schwefel-Verbindungen	100
4.4.1	Vorbemerkung	100
4.4.2	Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato-μ-thiogermanium(IV)- und μ-(1,4-Benzoldithiol)-phthalocyaninatogermanium(IV)	102
4.4.3	Spektroskopische Charakterisierung	104
4.5	Darstellung und Eigenschaften von monomeren und polymeren Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimodo-Komplexen	108
4.5.1	Vorbemerkung	108

4.5.2	Darstellung und spektroskopische Identifizierung	109
4.5.3	Bis(carbodiimido)tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(IV)	117
5	Leitfähigkeitsmessungen	120
5.1	Meßmethodik	121
5.2	Meßergebnisse	124
5.2.1	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	124
5.2.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $TBPFeI_{1,5}$ und $[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$	126
5.2.3	Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimide	129
6	Zusammenfassung	133
7	Experimenteller Teil	136
7.1	Vorbemerkung	136
7.2	Ausgangsverbindungen	138
7.3	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	149
7.4	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinato-eisen(II)-System	157
7.5	Synthesen zum Phthalocyaninatogermanium(IV)-System	161
8	Literatur und Anmerkungen	173

Abkürzungen:

ac	Acetat
bpy	4,4'-Bipyridin
CNchx	Cyclohexylisocyanid
CNPh	Phenylisocyanid
CNtBu	t-Butylisocyanid
CT	Charge-Transfer
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
d	Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon-1,4
DHB	2,5-Dihyroxybenzochinon-1,4
DMSO	Dimethylsulfoxid
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
FAB	fast atom bombardement
FD	Felddesorption
Hp	Hemiporphyrazinato
L	Ligand
M	Metall
Δ m	Massenverlust
m	Multiplett
NMP^+	N-Methylphenazinium
OCTBP	Oktachlortetrabenzoporphyrinato
OEP	Oktaethylporphyrinato
Pc	Phthalocyaninato
pdz	Pyridazin
py	Pyridin
$py\text{-}d_5$	Pentadeuteropyridin

pyz	Pyrazin
S	Siemens = reziproke Ohm
s	Singulett
T	Temperatur
t	Triplett
TAP	Tetraazaporphyrinato
TBP	Tetrabenzoporphyrinato
t-bu	Tert.-butyl
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPc	7,9,16,23-Tetra-t-butylphthalocyaninato
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphinato
TSF	Tetraselenafulvalen
TTF	Tetrathiafulvalen
TTBP	2,9,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrin
tz	1,2,4,5-Tetrazin (s-Tetrazin)

1 Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Es ist heute fast schon selbstverständlich geworden, daß neue synthetische Werkstoffe mit spezifischen Eigenschaften gezielt dargestellt werden können. So werden zum Beispiel Metalle in vielen Bereichen durch Kunststoffe ersetzt. Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizität, Plastizität, Kaltverformbarkeit, Zähigkeit, Reibungsbeständigkeit und günstiger Preis charakterisieren ebenfalls viele Polymere, die außerdem im Vergleich zu den Metallen noch ein niedriges spezifisches Gewicht haben. Die wichtigste Eigenschaft der Metalle, die elektrische Leitfähigkeit[1)], stellt jedoch auch heute noch für die "Molekülarchitekten" eine gravierende Einschränkung beim Einsatz organischer Verbindungen als Werkstoffe dar. Bisher stehen zur technischen Verwendung von leitfähigen Kunststoffen nur Verbundwerkstoffe aus Isolatoren mit eingelagerten leitenden Stoffen, wie Ruß, Graphit oder Metallen zur Verfügung[2-4)].

Trotz intensiver Bemühungen präparativ arbeitender Chemiker ist es lange Zeit nicht gelungen, organische Verbindungen herzustellen, deren elektrische Eigenschaften denen der Metalle auch nur nahekommen. Man glaubte anfangs, daß Makromoleküle mit möglichst ausgedehntem π-Elektronensystem durch Elektronendelokalisation zu elektrischen Leitern werden[5-7)]. Die tatsächlich beobachtete geringe Leitfähigkeit von Polymeren mit π-Bindungssystemen entlang der Hauptkette wurde zunächst auf Verunreinigungen, Leitungsunterbrechung an den Kettenenden und auf Konformationsdefekte zurückgeführt. Inzwischen weiß man, daß Poly-

mere mit polykonjugierter Struktur Isolatoren sind[5]. Auch durch Einstrahlen von Licht erfolgt kein Elektronenübergang vom Valenz- in das Leitfähigkeitsband.

Im Jahr 1964 veröffentlichte Little die Theorie, daß Polyacetylenketten, polarisiert durch geladene Cyaninseitengruppen (Abb.1), bei Raumtemperatur nicht nur den elektrischen Strom leiten, sondern sogar Supraleitung aufweisen sollten[8].

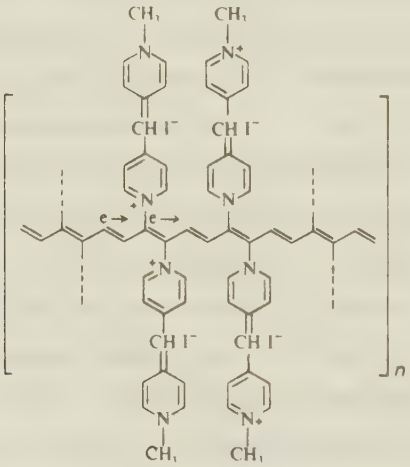


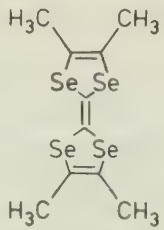
Abb.1: Das von Little vorgeschlagene Modell eines Excitonenleiters

Dieses Modell konnte bis heute nicht präparativ verwirklicht werden, es war aber weltweit der Anstoß für eine ständig wachsende Zahl von Arbeitsgruppen aus Festkörperphysikern und Chemikern nach neuen Modellen und Substanzklassen zu suchen, um Struktur- Leitfähigkeitsbeziehungen[9] zu erforschen. Die Fülle der in den letzten zehn Jahren auf diesem interdisziplinären Gebiet erzielten Ergebnisse ist in einer Reihe von Übersichtsar-

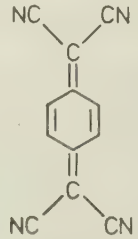
tikeln[2,5,10-63], Konferenzberichten[64-79], Monographien[80-91] und einer sich nur mit diesem Gebiet befassenden Zeitschrift[92] zusammengefasst.

Für die Entwicklung der "synthetischen Metalle"[93] waren einige herausragende Entdeckungen besonders befruchtend: 1973 publizierten Heeger et al. Arbeiten über kristalline Charge-Transferkomplexe z.B. Tetracyanochinodimethan/Tetrathiofulvalen (TCNQ/TTF) mit elektrischen Leitfähigkeiten bis zu 500 S/cm[12]. 1977 wurde zum ersten Mal beschrieben, daß Polyacetylen nach Behandlung mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln einen drastischen Anstieg der Leitfähigkeit von ca. 10^{-9} S/cm auf $5 \cdot 10^{2}$ S/cm zeigt[94-96]. 1980 stellten Bechgaard und Mitarbeiter den ersten organischen Tieftemperatursupraleiter von Typ $(TMTSF)_2X$ ($X = PF_6^-$, AsF_6^-, TaF_6^-, ReO_4^- oder ClO_4^-) vor[51].

Y = S[TTF]
Y = Se[TSF]



[TMTSF]



[TCNQ]

$(TMTSF)_2^+ X^-$; $X = PF_6, ClO_4$

Die Untersuchungen der letzten fünf Jahre haben zweifelsfrei gezeigt, daß organische Verbindungen mit metallähnlichen Leitfähigkeiten bei akzeptablem präparativem Aufwand herstellbar sind. Zur Zeit beschäfigt man sich daher neben der Suche nach neuen leitfähigen Verbindungsklassen schwerpunktmäßig mit dem Zusammenhang von Morphologie, Leitfähigkeit und chemischer Reaktivi-

tät. Über die Leitfähigkeitsmechanismen und die thermodynamischen Stabilitäten (Langzeitstabilitäten) partiell oxidierter (dotierter) leitender Polymerer ist noch zu wenig bekannt. Die Untersuchungen der für eine technische Nutzung wichtigen Kenntnisse der mechanischen Eigenschaften, Stabilität und Verarbeitbarkeit haben gerade erst begonnen[52]. Das wirtschaftliche Interesse an einer technischen Verwendung ist sehr groß und alle Anwendungsmöglichkeiten elektrisch leitender Kunststoffe sind heute noch nicht zu überblicken. In Tabelle 1 sind einige Beispiele zur Anwendung aufgeführt, die zum Teil schon realisiert sind[18,52,97].

1.2 Elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Festkörper

Man verfügt heute über organische Substanzen in allen Leitfähigkeitsbereichen (s.Abb. 2), angefangen beim Supraleiter mit Leitfähigkeiten von ca. 10^{24} $S \cdot cm^{-1}$ bis zum über 40 Größenordnungen schlechter leitenden Isolator. Bei den in Tabelle 2 aufgeführten Beispielen organischer Leiter ist über den Mechanismus des Ladungstransports noch sehr wenig bekannt. Es werden dafür derzeit im wesentlichen drei Modelle diskutiert[18,83]: Die Elektronenleitung in molekularen Festkörpern wird analog dem Modell des freien Elektrons in Atomkristallen (Metallen) durch die "tight-binding band theorie"[16,113], auch Bändermodell genannt[114,115], erklärt. Voraussetzung für dieses Modell ist die Elektronendelokalisation über den Kristall[113,114]. Bei Elektronenbeweglichkeiten kleiner als 100 cm^2/Vs, wie bei vielen

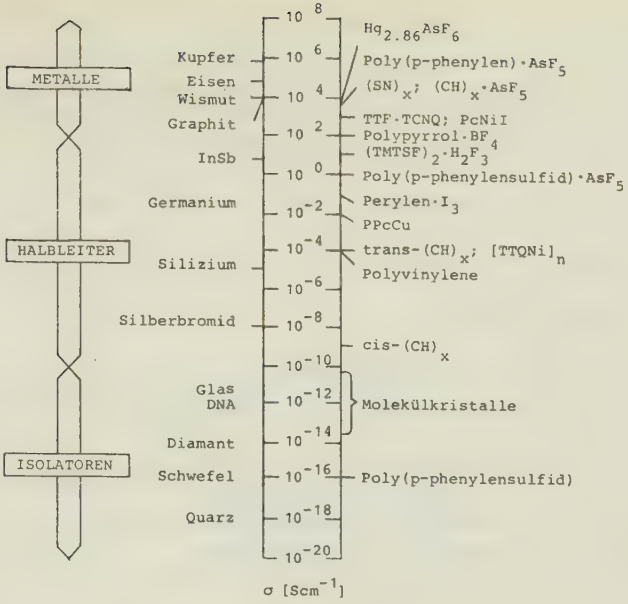


Abb.2: Elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur

organischen Verbindungen, geht man von der Vorstellung des lokalisierten Elektrons aus, welches entweder durch diskrete Sprünge über eine Energiebarriere gelangt (Hopping-Modell)[90] oder durch den Potientalwall tunnelt (Tunnelmodell)[82]. Der gravierendste Unterschied zwischen den klassischen Metallen und (Eigen-)Halbleitern bzw. den synthetischen Leitern sei hier noch kurz diskutiert: Während erstere in allen drei Raumrichtungen gleichartig strukturiert (isotrop) sind, ist ein Hauptmerkmal der synthetischen Leiter ihre Anisotropie. Sie weisen in ihrer Kristallstruktur in den drei Raumrichtungen unterschiedliche Strukturmerkmale auf. Dadurch ist bei vielen dieser Materialien die elektrische Leitfähigkeit in einer Vorzugsrichtung um den Faktor 10^3 bis 10^8 größer als in den beiden anderen Richtungen;

Tabelle 1: Teilweise schon realiserte Möglichkeiten zur technischen Nutzung organischer Leiter

Beispiel	Literatur
Integrierte Schaltkreise	98
Korrosionsfreies Elektrodenmaterial	18,100
Lichtelektrische Schichten in Fernsehröhren	101,102
Akkumulatoren und Batterien mit geringem Gewicht und hohem Energiespeichervermögen	103-105
Antistatische Bodenbeläge, Verpackungsmaterialien, Papier und Textilien	54,108,112
Elektromagnetische Abschirmungen	112
Membranen für Elektrochemie und Brennstoffzellen	109,110
Deflektoren zur Feldsteuerung in Kabelendverschlüssen	112
Solarzellen	106,107
Photoleitende Verbindungen in der Reprotechnik	76,97,99
Spektrale Sensibilisierung durch Photoleiter	97
Elektrooptische Effekte in Flüssigkristallen	18
Thermoelektrische Bauelemente	97
Gleichrichter, stromabhängige Schaltelemente	97,112
Datenspeicher auf molekularer Ebene	54,111
Katalyse	97
Gasdetektoren	18,97
Druckindikatoren (Taktile Sensoren für Produktionsmaschinen)	18,83,112

sie werden deshalb auch "eindimensionale Leiter" genannt[116]. Diese Anisotropie äußert sich ebenfalls in den optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Das gleiche Verhalten zeigen die sogenannten "eindimensionalen Metalle"[117] (z.B. die Kroogmann'schen Salze[118]), bei denen aus strukturellen Gründen eine Metall-Metallbindung nur in einer Raumrichtung möglich ist.

1.3 Klassifizierung und Beispiele organischer Leiter

Eine Klassifizierung leitender Verbindungen ist je nach Interesse nach physikalischen und chemischen Aspekten sinnvoll. Nach ihrer Leitfähigkeit werden alle Stoffe wie folgt eingeteilt (s.Abb. 2):

1.) Isolatoren mit Leitfähigkeiten von 10^{-20} bis 10^{-10} $S \cdot cm^{-1}$

2.) (Eigen-) Halbleiter mit Leitfähigkeiten von 10^{-10} bis 10^{2} $S \cdot cm^{-1}$

3.) Metallische Leiter mit Leitfähigkeiten über 10^{2} $S \cdot cm^{-1}$

4.) Supraleiter mit Leitfähigkeiten über 10^{20} $S \cdot cm^{-1}$

Eine genauere Einteilung nach der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde von Epstein und Miller vorgeschlagen[37]. Für den vorwiegend präparativ tätigen Chemiker bietet sich jedoch eher eine Einteilung nach strukturellen Gesichtspunkten an[10,15,37]:

1.) Charge-Transfer-Komplexe mit alternierend gestapelten Donator- und Akzeptorkomponenten

2.) Konjugierte Polyene, die erst durch Dotierung leitfähig werden

3.) Metallorganische Polymere

a) mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung (z.B. eindimensionale Metalle s.o.) oder mit senkrecht übereinander gestapelten planaren Metallkomplexen

b) mit Metall-Ligand-Metall Wechselwirkung

4.) Anorganische Polymere

Beipiele zu den Gruppen 1) und 2) finden sich in Tabelle 2. Sie werden in den zitierten Übersichtsartikeln[5,46,50,61] ausführlich diskutiert. Das bekannteste Beispiel aus der vierten Gruppe ist das polymere Schwefelnitrid $(SN)_x$[36]. Es besitzt bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 4000 $S \cdot cm^{-1}$, welche bei Abkühlen bis zum Siedepunkt von Helium um den Faktor 250 zunimmt. $(SN)_x$ zeigt im Gegensatz zu allen bekannten Polymeren keinen Peierls-Metall-Isolator-Übergang. Bei 0,26 K wird es supraleitend[119].

Beispiele aus der Gruppe metallorganischer Polymerer sollen wegen der engen strukturellen Verwandtschaft zur vorliegenden Arbeit im nächsten Kapitel etwas ausführlicher diskutiert werden.

Tabelle 2: Beispiele organischer Leiter (elektrische Leitfähigkeiten an polykistallinen Pulvern)

Verbindung (* = dotiert)	[$S \cdot cm^{-1}$]	Literatur
TTF/TCNQ	10	120
	650[a)]	120
TSF/TCNQ	104	121
NMP/TCNQ	140	142,143
Polyparaphenylensulfid * (PPS)	1	122
Polyparaphenylen * (PPP)	145	123,124
Polymetaphenylen *	10^{-3}	125
Polyacetylen * (PA)	0,5-560	96
Polypyrrol *	100	126
Polythiophen *	10^{-4}	127
Polyparaphenylenoxid *	10^{-3}	128
Poly(1,6-Heptadiin) *	ca. 0,1	130
Polyferrocen *	10^{-3}	86
Polychinolin *	50	131
PcCu *	4,2	97
PcH_2 *	2,3	132
PcFe *	$4\ 10^{-3}$	132
TBPFe *	$2\ 10^{-2}$	133
PcNi *	260-750	134
TBPNi *	150-340	135
PcPb (monoklin) * gemessen am Einkristall in Richtung größter Leitfähigkeit	10^{-2}	136
Polyphthalocyaninato-Kupfer(II)	$3 \cdot 10^{-2}$	137-139
Graphitintercalate	bis 10^{5}	140,141

1.4 Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters und dessen experimentelle Realisierung

1979 wurde von M.Hanack, F.F.Seelig und J.Strähle ein Konzept für einen eindimensionalen Leiter vorgeschlagen[144], dessen struktureller Aufbau umfangreiche Variationsmöglichkeiten zuläßt. Das vorgeschlagene Modell beinhaltet drei voneinander unabhängige Bauteile (Abb. 3):

1.) Ein Metall M befindet sich in quasioktaedrischer Umgebung.

2.) Die äquatoriale Ebene wird von einem vierfach koordinierenden Ringsystem oder vier gleichartigen Liganden X besetzt.

3.) Ein linearer zweizähniger Ligand L verknüpft die planaren MX_4-Einheiten über die axialen Positionen zu Polymerketten. Der Ligand soll ein oder zwei lineare gekreuzte π-Systeme besitzen.

An das äquatoriale vierzähnige Ligandensystem werden neben der Planarität und einer möglichst hohen Symmetrie dieser Untereinheit keine weiteren Anforderungen gestellt. Neben zyklischen Systemen wie den Porphin- oder Porphyrazinderivaten können auch zwei zweizähnige (z.B. Dimethylglyoxim) oder vier einzähnige Liganden (z.B. Cyanid) eingesetzt werden.

Als Zentralatom M kommen bevorzugt diejenigen Haupt- und Nebengruppenmetalle in Frage, die eine oktaedrische Hexakoordination anstreben. Neben den unter präparativen Aspekten interessanten Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge und Sn) eignen sich zur Realisierung elektrisch leitender Strukturen insbesondere die Elemente der 8.Nebengruppe (Fe, Co und Ru) als Zentralmetalle.

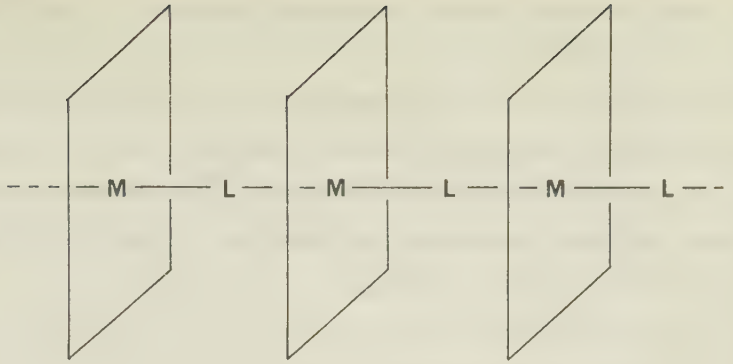


Abb.3: Modell eines neuartigen eindimensionalen Leiters

▱ = planares, vierzähniges Ligandensystem

M = Metall, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt

L = linearer, zweizähniger Brückenligand mit konjugationsfähigem π-System

Zum Aufbau einer eindimensionalen Stapelanordnung muß der Brückenligand L eine lineare Verknüpfung benachbarter Zentralatome ermöglichen; gleichzeitig soll das M-L-M-L-Rückrat durch kovalente oder koordinative Bindungen fest zusammengefügt sein. Geladene Liganden wie das Acetyliddianion C_2^{2-} oder das Carbodiimiddianion NCN_2^{2-}, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig als Brückenligand verwendet werden soll, bilden eine weitgehend kovalente Bindung zum zentralen Metallatom aus. Sie sind ebenso geeignet wie neutrale Donorliganden (Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol), die über dative Bindungen mit den Metallen verknüpft sind. Schließlich sind auch solche Brükkenliganden denkbar, die sowohl eine kovalente als auch eine

Donorbindung zu den benachbarten Metallzentren aufbauen können (CN^-, SCN^-, N_3^-)[61].

Nach quantenmechanischen Berechnungen von F.F.Seelig[145] ist für eine Modellverbindung mit Tetraazaporphin TAP^{2-} als äquatorialem Liganen X_4, dem Acetyliddianion C_2^{2-} als Brückenligand L und Eisen als Zentralmetall M eine hohe Leitfähigkeit zu erwarten.

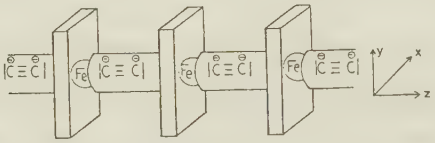


Abb. 4: $[TAPFeC_2^{2-}]_n$ als Modell eines neuen eindimensionalen Leiters[145] (der Ladungsausgleich wird durch Kationen außerhalb der Polymerkette erreicht)

Die Leitfähigkeit kann in diesem Modell nicht über die klassische π-Konjugation erklärt werden, da das für die Leitfähigkeit verantwortliche Kristallorbital überwiegend durch das d_z2-Orbital des Eisens und die p_z-Orbitale der Kohlenstoffe gebildet wird. Einen geringen Anteil liefern die p_{xy}-Orbitale der koordinierenden Stickstoffatome. Die nur teilweise Besetzung des zur Leitfähigkeit führenden Energiebandes beruht nicht auf einer Kombination unvollständig besetzter MO's, sondern kommt ausschließlich durch die Überlappung von Valenz- und Leitfähigkeitsbändern zustande. Das Leitfähigkeitsband wird vom Fermi-Niveau gekreuzt.

$[TAPFeC_2^{2-}]_n$ ist wegen der geringen Stabilität der Tetraazaporphine und der Eisen-Kohlenstoffbindung[146,154] noch nicht synthetisiert worden. Daher wurde auch das präparativ bereits dargestellte und den oben genannten Bauprinzipien entsprechende Polymer $(PcCoCN)_n$[147] berechnet[148]. Die Rechnung ergibt eine Energielücke von ca. 1,15 eV zwischen dem Valenzband und dem ersten Leitfähigkeitsband. Ein nicht besetztes Leitfähigkeitsband knapp oberhalb der Fermigrenze läßt gute elektrische Leitfähigkeit nach reduktiver Dotierung sowie Photoleitfähigkeit im undotierten Zustand erwarten. Gemessen wurde eine Dunkelleitfähigkeit, die um 6-10 Größenordnungen höher ist als vergleichbare monomere Komplexe wie $Na[PcCo(CN)_2]$, PcCo(CN)(py) oder PcCo(CN)(pip)[147].

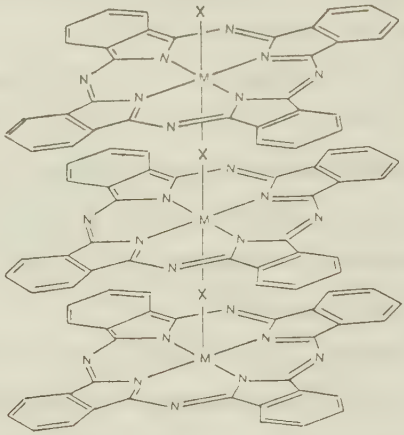
Durch die systematische Variation der Grundbausteine des in Abb. 3 gezeigten Strukturprinzips bieten sich zahlreiche Möglichkeiten zur Synthese neuer leitender Verbindungen an. In Tabelle 3 sind einige Beispiele aufgeführt, deren Darstellung bereits gelungen ist.

Neben dem theoretischen Konzept, das einen Ladungstransport entlang der M-L-M-Stapelachse postuliert, wird auch ein Modell basierend auf empirischen Kriterien für die Struktur-Leitfähigkeitsbeziehung dieser Verbindungsklasse diskutiert. Man stellte fest, daß eine streng eindimensionale Stapelanordnung ein notwendiges Kriterium für hohe elektrische Leitfähigkeit ist. Diese Strukturgeometrie läßt sich zum Beispiel erzwingen, indem die Metallatome über die Brückenliganden L zu stabilen Ketten mit einem "chemischen Rückgrat" ("Schaschlik-Struktur") verknüpft werden (s.Abb. 5), sofern sie nicht wie im Beispiel von PcNiI[134] oder monoklinem PcPb[136,159] von vorne herein in ein-

dimensionaler Stapelanordnung kristallisieren.

Polymere des Typs $[PcMX]_n$ mit Metallen der 4. Hauptgruppe (M = Si, Ge, Sn) und Sauerstoff als Brückenligand wurden erstmalig von Kenney[160-162] beschrieben; ihre elektrische Leitfähigkeit wurde von Wöhrle[152,163] untersucht.

Abb. 5:
Chemisch fixierte eindimensionale Stapelstruktur
$[PcMX]_n$



Durch Dotierung dieser Systeme mit Iod erhielt Marks eine Reihe stabiler polykristalliner Substanzen, die im Vergleich zu den undotierten Ausgangsmaterialien bis zu 10^7-fach höhere Raumtemperaturleitfähigkeiten aufweisen[164]; der für $[PcSiOI_{1,55}]_n$ ermittelte Wert von 1,4 $S \cdot cm^{-1}$ liegt in der selben Größenordnung wie die Leitfähigkeiten der ioddotierten Übergangsmetallphthalocyanine $PcMI_x$ (M = Co, Ni, Cu, Pt)[132]. Mit größer werdendem Interringabstand nimmt die Leitfähigkeit der Polymere in der Reihenfolge Si, Ge, Sn deutlich ab; der gleiche Effekt wird beim Einbau längerer Brückenliganden vom Typ -O-R-O- beobachtet[165] (vergl.Tab.3). Es ist also ein möglichst geringer Abstand der Metallmakrozyklen im Stapel für hohe Leitfähigkeiten verantwortlich.

Tabelle 3: Beispiele zur präparativen Realisierung des Strukturprinzips nach Abb. 3

Verbindung	Leitfähigkeit undotiert	Literatur	Leitfähigkeit dotiert	Literatur
$[PcSiO]_n$	$3 \cdot 10^{-7}$	149	1	96
$[PcSiOC_2H_4O]_n$	$4 \cdot 10^{-11}$	149		
$[PcSiOC_2H_6O]_n$	$1 \cdot 10^{-12}$	149		
$[PcSiC{\equiv}C]_n$	$2 \cdot 10^{-11}$	150	$5 \cdot 10^{-6}$	150
$[PcGeO]_n$	$1 \cdot 10^{-10}$	149	0,1	164
$[PcGeS]_n$	$2 \cdot 10^{-9}$	151		
$[PcSnO]_n$	$3 \cdot 10^{-6}$	152		
$[PcAlF]_n$	$< 10^{-7}$	153	1	166,168
$[PcGaF]_n$	$8 \cdot 10^{-10}$	153	1	166,168
$[PcFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	158	$2 \cdot 10^{-2}$	158
$[PcFe(tz)]_n$	$4 \cdot 10^{-2}$	155		
$[PcFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	155	$2 \cdot 10^{-2}$	155
$[TBPFe(dib)]_n$	$2 \cdot 19^{-6}$	133	$9 \cdot 10^{-3}$	133
$[PcCo(CN)]_n$	$2 \cdot 10^{-2}$	147		
$[TBPCo(CN)]_n$	$2 \cdot 10^{-4}$	156		
$[PcFe(CN)]_n$	$6 \cdot 10^{-3}$	61		
$[PcFe(dabco)]_n$	$1 \cdot 10^{-9}$	158		
$[HpFeO]_n$	$8 \cdot 10^{-14}$	157		

Das gewünschte Strukturprinzip läßt sich auch mit Fluor als Brückenatom und dreiwertigen Zentralmetallen realisieren[153,166-168]. Die Dotierung der Polymere $[PcMF]_n$ (M = Al, Ga oder Cr)

mit Iod führt ebenfalls zu gut leitenden Systemen; die höchste Leitfähigkeit (σ_{RT} = 5 $S \cdot cm^{-1}$) wurde an einer polykristallinen Probe der Zusammensetzung $[PcAlFI_{3,4}]_n$ gemessen[153]. Die Röntgenstrukturanalyse an PcGaF-Einkistallen bestätigt die Polymerstuktur: benachbarte Phthalocyanineinheiten sind über lineare, symmetrische Ga-F-Ga-Brücken zu eindimensionalen Stapeln verknüpft, in denen alle Makrozyklen in ekliptischer Konformation angeordnet sind[169].

Allen experimentellen Befunden zufolge nehmen die Brückenatome keinen direkten Einfluß auf die Leitfähigkeit der Polymere; vielmehr wird durch die kontrollierte Verknüpfung von Makrozyklen zu einer eindimensionalen Stapelanordnung mit kurzem, fixiertem Interringabstand die strukturelle Voraussetzung für eine Wechselwirkung benachbarter Ringsysteme geschaffen. Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, daß der Ladungstransport bei den nicht stöchiometrisch oxidierten Makozyklen (gemischtvalente Systeme s.Abb. 6a) auf eine Überlappung der π-Systeme benachbarter Ringe zurückzuführen ist und somit eine Bandstruktur geschaffen wird[151,166,168,170].

Resonanz-Raman-Untersuchungen zufolge liegt das Dotierungsmittel Iod im Bereich niedriger Stöchiometrien ausschließlich als I_3^- vor; für Konzentrationen mit mehr als einem Äquivalent Iod pro Monomereinheit wurde zusätzlich I_5^- nachgewiesen[171,172]. Da bei dieser Verbindungsklasse die Oxidation an der vorgebildeten Polymerkette erfolgt, lassen sich zur Dotierung auch solche Elektronenakzeptoren A verwenden, die im Fall der monomeren Übergangsmetallphthalocyanine PcM zu alternierenden Stapelanordnungen des Typs PcM/A/PcM/A/...führen (TCNQ, Fluoranil, Chloranil, Bromanil, DDQ, DHB)[165,173]. Für alle dotierten Systeme

konnte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß die Oxidation am Phthalocyaninring erfolgt[173].

Prinzipiell können gemischtvalente Zustände auch durch partielle Reduktion, z.B. mit Alkalimetallen, erreicht werden, jedoch haben sich solche Systeme als generell luftempfindlich erwiesen[174].

Während alle bislang untersuchten ioddotierten Metallphthalocyanine ebenso wie TMPNiI und OMTBPNiI eine Oxidation des Makrozyklus aufweisen, das zentrale Metallatom also nicht direkt am Ladungstransport beteiligt ist (Abb. 6a), legen ESR-Messungen für TBPNiI die Formulierung eines doppelt gemischtvalenten Zustands nahe. Dieser läßt sich chemisch am ehesten durch ein Gleichgewicht zwischen einer ringoxidierten $[(TBP)^{+}Ni^{II}]$ und einer metalloxidierten Spezies $[(TBP)Ni^{III}]$ beschreiben (Abb. 6b)[135].

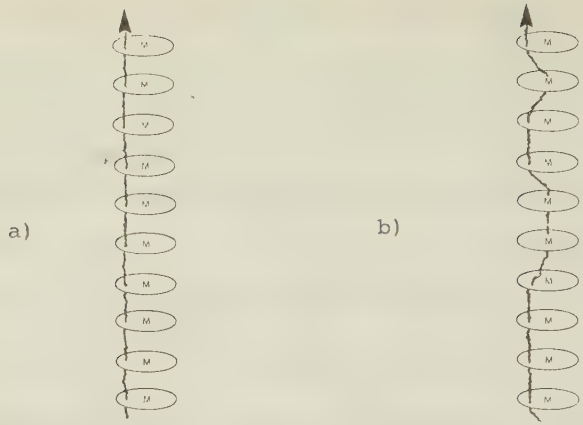


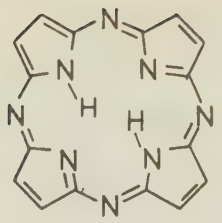
Abb. 6: Schematische Darstellung des Ladungstransports innerhalb eines Stapels partiell oxidierter Metallmakrozyklen
a) Gemischtvalentes, ringoxidiertes System
b) Doppelt gemischtvalenter Stapel, teils ring- teils metalloxidiert

2 Tetrabenzoporphyrine und Phthalocyanine

Nachdem Braun und Tcherniac 1907 zufällig das metallfreie Phthalocyanin entdeckt hatten[176], veröffentlichten im Jahr 1927 de Diesbach und von der Weid eine Arbeit, in der gezeigt wurde, daß bei der Umsetzung von Kupfer(I)bromid mit Phthalodinitril in Pyridin ein extrem beständiger blauer Farstoff gebildet wird, der komplex gebundenes Kupfer enthält[177]. Beide Arbeitsgruppen erkannten nicht, welche Verbindungen sie dargestellt hatten. So blieb diese wichtige Entdeckung längere Zeit unbeachtet, bis 1934 Linstead und Mitarbeiter durch Abbaureaktionen beweisen konnten, daß es sich bei dem fraglichen Farbstoff um Tetraaza-tetrabenzoporphyrin handelt. Sie gaben ihm den Namen Phthalocyanin[178,179].

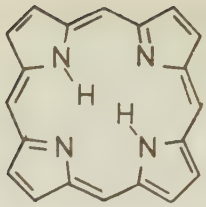
Phthalocyanine (3) sind formal Derivate des Tetraazaporphins oder Porphyrazins $TAPH_2$ (1) und demnach ebenso 18 π-Elektronen-heteroaromaten. 1 besitzt eine enge Verwandtschaft zu den in der Natur weit verbreiteten Porphyrinen PH_2 (2), deren Derivate als Blut- und Blattfarbstoffe sowie Oxidationsenzyme in der Natur von großer Bedeutung sind[180,181]. Es wurden daher schon drei Jahre nach der Strukturaufklärung der Phthalocyanine PcM (3) die ersten Versuche unternommen, die entsprechenden Porphinanaloga die Tetrabenzoporphyrine TBPM (4) zu synthetisieren[182,183]. Der Unterschied zu 3 besteht im Ersatz der vier Stickstoffatome durch Methinbrücken, die die Isoindoleinheiten cyclisch verknüpfen

Trotz der sehr engen strukturellen Verwandtschaft von PcM und TBPM durchliefen diese Verbindungsklassen extrem unterschiedliche Entwicklungen. Phthalocyanine zeigten sich als sehr leicht



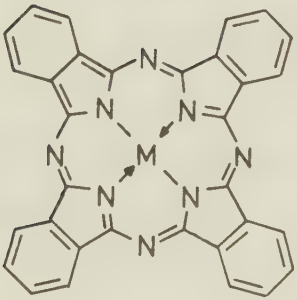
TAPH$_2$

1



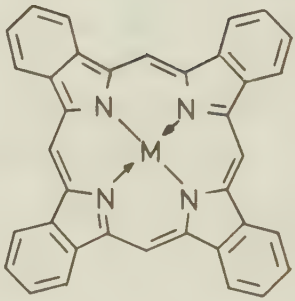
PH$_2$

2



PcM

3



TBPM

4

darstellbar und erlangten in kürzester Zeit große technische Bedeutung als Farbstoffe[184]. Bis heute sind von 66 Metallen[185,186] Phthalocyaninato-Komplexe bekannt. Bei der Synthese der Tetrabenzoporphyrine stieß man von Anfang an überraschenderweise auf große Schwierigkeiten; man erhielt sie nur in sehr geringen Ausbeuten und zum Teil stark verunreinigt. Es sind daher gut drei Jahrzehnte vergangen, bis neue Synthesemethoden in jüngster Zeit [187,188] die Forschung an dieser Verbindungsklasse wieder aktiviert haben. Man kennt heute TBP-Komplexe von erst zwölf Metallen (Zn[133], Mg[189], Cu[189], Cd[189], Fe[133], Ni[141], Co[189], Mn[191], Pt[192,193], Pd[192,194], VO[105,194] und seltene Erden (SE)[196].

Phthalocyanine sowie Tetrabenzoporphyrine kommen in der Natur nicht vor, jedoch hat eine amerikanische Arbeitsgruppe TBP-Metallkomplexe, z.B. $TBPMg(py)_2$, TBPZn und TBPFe IR-spektroskopisch im interstellaren Raum nachgewiesen[196,196b,197].

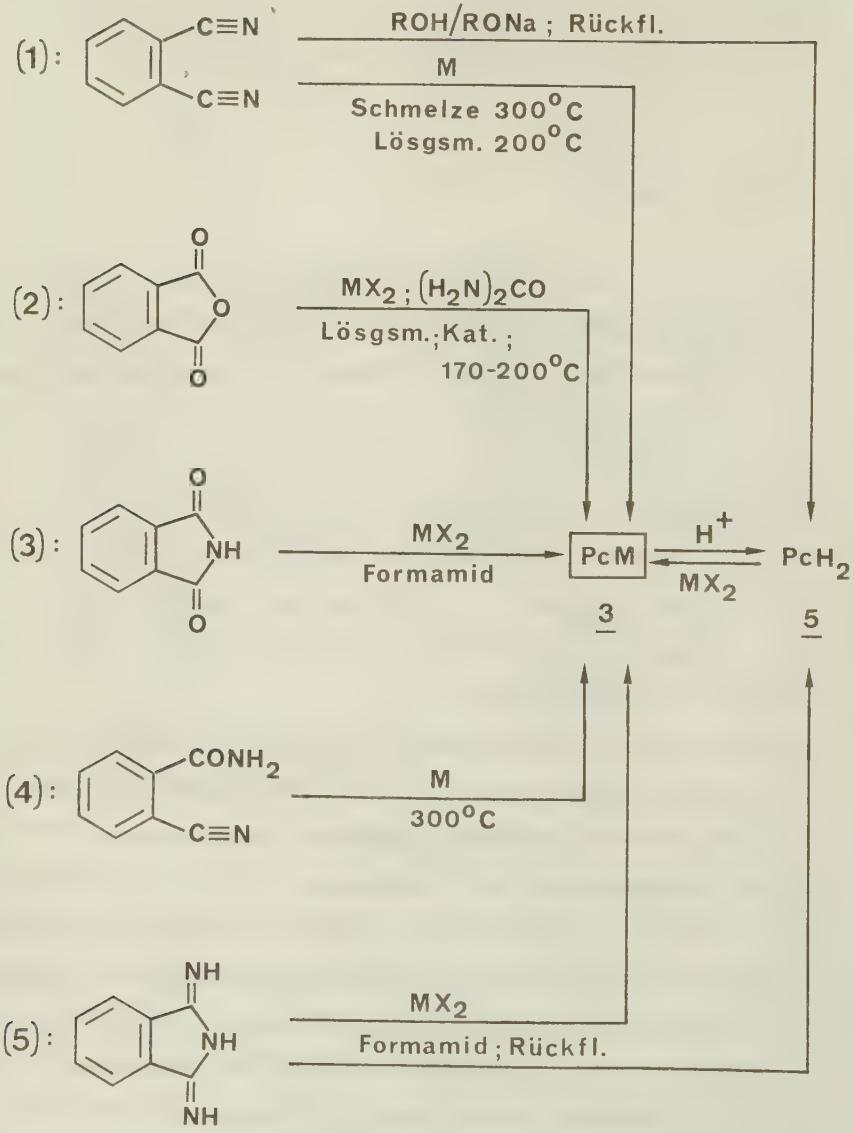
2.1 Darstellung

Trotz ihrer kompliziert erscheinenden Struktur können die meisten Phthalocyaninatokomplexe in einem Reaktionschritt aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen gewonnen werden. Schema 1 gibt einen Überblick über die gängigsten Darstellungsmethoden[184,185,198-200].

Zur Bildung des Phthalocyaninsystems sind Temperaturen um 250°C erforderlich; die Darstellung erfolgt deshalb in der Schmelze unter Inertgas ("trockene Methode") oder in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, 1-Chlornaphthalin oder 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol).

Insbesondere die "Nitrilmethode" (1) und die "Anhydridmethode" (2) sind nicht nur gängige Laborsynthesen, sondern finden im technischen Maßstab breiteste Anwendung. Reaktion (1) läßt sich auch mit verschiedenen Metallsalzen anstelle vom Metallpulvern durchführen[201]; die Umsetzung (2), bei der Harnstoff als Stickstoffquelle fungiert, wird durch Ammoniummolybdat katalysiert. Die Demetallierung der labilen Phthalocyaninatokomplexe der Alkalimetalle, die bereits durch Wasser oder verdünnte Säuren erfolgt, ist neben der direkten Synthese aus Phthalodinitril[242,243] eine einfache Darstellungsmethode für die freie Base PcH_2 (5).

Schema 1: Darstellungsmethoden für Phthalocyanine

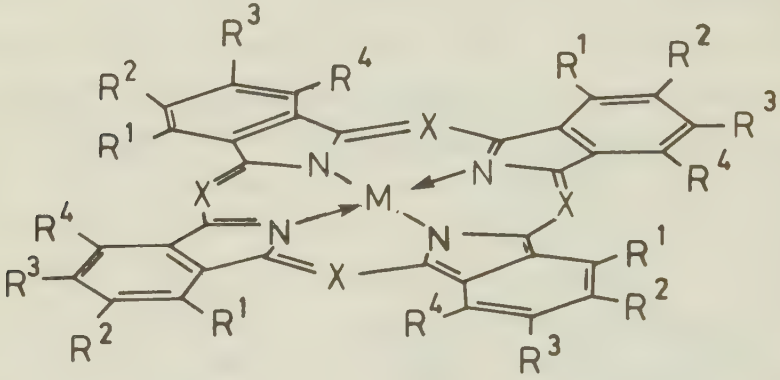


Der Reaktionsmechanismus zur Bildung der Phthalocyanine ist bislang nicht endgültig geklärt; für die Synthese von PcH_2 wird ausgehend von Phthalodinitril in Gegenwart von Alkoholat ein möglicher Reaktionsweg diskutiert[202,203].

Die ersten Syntheseversuche für Tetrabenzoporphyrine wurden mit modifizierten Edukten für die analogen Phthalocyanine versucht[182,183]; so war es naheliegend, zunächst o-Cyanophenylacetylen anstelle von Phthalodinitril oder o-Cyanoacetophenon bzw. o-Acetylenylbenzamid statt o-Cyanobenzamid als Ausgangsverbindung zu verwenden. Diese Umsetzungen führten jedoch nicht zum Erfolg; es wurden zum Teil Produkte erhalten, in denen die Isoindoleinheiten des Makrozyklus durch ein bis drei Stickstoffanstelle von Methinbrücken verknüpft sind - quasi Hybride aus PcM und TBPM (Mono- bis Tri- Azatetrabenzoporphyrine)[182]. Auch bei der Verwendung von Isoindolderivaten als Edukte, wobei die zu zyklisierende Grundeinheit schon vorgebildet ist, wurden zunächst nur sehr geringe Ausbeuten erhalten. Erst die in jüngerer Zeit veröffentlichten Synthesen von Gouterman[187], Luk'yanets[189], Vogler[188] und Fischer, Hanack[133] ermöglichten eine intensive Bearbeitung dieser Verbindungsklasse. Remy beschreibt die Darstellung direkt aus dem unsubstituierten Isoindol, die jedoch wegen der aufwendigen Synthese der Ausgangsverbindung keine praktische Bedeutung hat[204]. Alle bis heute durchgeführten Darstellungsmethoden für unsubstituierte Tetrabenzoporphyrine zeigt Schema 2. Die Synthesen verlaufen nur dann mit akzeptablen Ausbeuten und Reinheiten, wenn quadratisch planar koordinierende Metalle (Template-Effekt) in Form ihrer Acetate eingesetzt werden. Die direkte Synthese der freien Base $TBPH_2$ (6) ist bisher noch nicht gelungen. Man erhält sie durch Demetallierung

von TBPM (4) in konzentrierter Schwefelsäure[205,206] oder Trifluoressigsäure[207].

Peripher substituierte Tetrabenzoporphyrinato- (8) und Phthalocyaninatokomplexe[208-210] (7) (s.Abb. 7) lassen sich durch Zyklisierung entsprechend substituierter Derivate der in Schemata 1 und 2 aufgeführten Ausgangsverbindungen gewinnen .



7 : X = N

8 : X = C-R5

Abb.7: Substituierte Phthalocyanine und Tetrabenzoporphyrine

Die für die industrielle Produktion von Phthalocyaninfarbstoffen bedeutsame Halogenierung, die Sulfonierung sowie die Chlorsulfonierung werden dagegen am vorgebildeten Makrocyclus durchgeführt[184,190,198]. Auch über die periphere Sulfonierung des Tetrabenzoporphyrins wurde kürzlich berichtet[211].

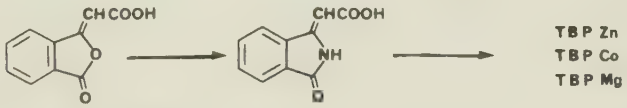
Die bisher dargestellten substituierten Tetrabenzoporphyrine

(8) (s.Abb. 7) zeigt Tabelle 4. Es ist besonders erwähnenswert, daß sich die oktamethylsubstituierten Derivate (s.Abb. 7: R_1 und R_4 = CH_3) in erheblich höheren Ausbeuten (bis 80%) als der unsubstituierte Stammkörper gewinnen lassen[212,213].

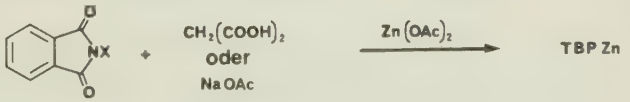
Schema 2: Darstellungsmethoden für unsubstituierte Tetrabenzoporphyrinatokomplexe

(1) Gouterman[187]

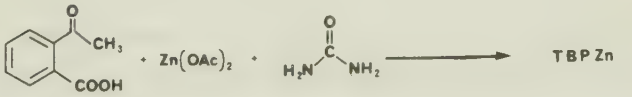
(2) Lukyanets[189], Linstead[238], Dent[239]



(3) Lukyanets[189]

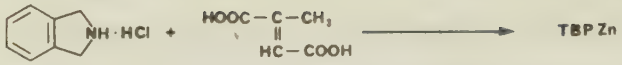


(4) Vogler[188], Fischer, Hanack[133]



(5) Remy[204]

(6) Lukyanets[240]



(7) Hellberger[191]

(8) Hellberger[191]

(9) Hellberger[241]

(10) Hellberger[241]

2.2 Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften

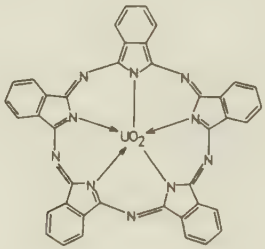
Während die Struktur der Porphyrazine bis heute sehr wenig untersucht ist, konnte der porphinartige Aufbau der Phthalocyanine schon sehr früh durch chemische Abbaumethoden[178,179] und Röntgenstrukturanalyse[217-219] bewiesen werden. Bei den Tetrabenzoporphyrinen konnte ebenfalls schon 1940 am Beispiel der freien Base mit Pulverbeugungsdiagrammen die Raumgruppe

Tabelle 4: Bekannte substituierte Tetrabenzoporphyrine (s.Abb. 7)

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Metalle	Ausgangsverbindungen	Lit.
H	H	H	H	C_6H_5	Zn,H_2	Isoindol + Benzaldehyd	204
F	F	F	F	H	Zn	Tetrafluorisoindol + CH_2O	204
tBu	H	H	H	H	Zn	1-t-Butylphthalimid	189
H	H	H	H	p-$CH_3C_6H_4$			
H	H	H	H	p-$CH_3OC_6H_4$	H_2,Zn		214
				1-$C_{10}H_7$			
CH_3	H	H	CH_3	H	Ni,Cu,Mg,		212
CH_3	H	H	CH_3	H	Zn,Mn,Co,		213
					Fe		215
							216

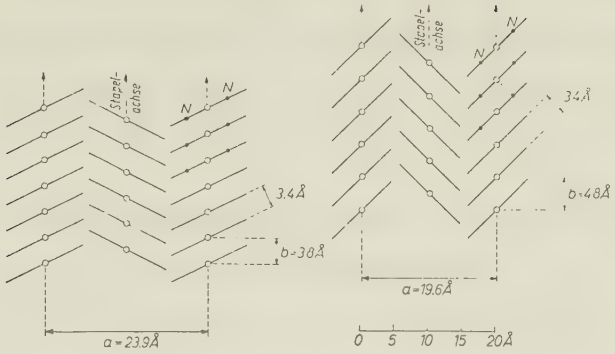
bestimmt werden[220]. Sie ist wie beim PcH_2 C_{2h}^5-$P2_1/a$, jedoch zeigen sich starke Unterschiede in den Gitterkonstanten, was auf Packungsunterschiede zurückgeführt wird. Es ist bislang nur an einem Beispiel, dem ioddotierten TBPNi gelungen, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. $TBPNiI_{1,0}$ ist isostrukturell zu $PcNiI_{1,0}$[190]. Beide sind , wie alle PcM mit kleinen zweiwertigen Metallen planar gebaut und besitzen D_{4h}-Symmetrie. Auf ihre eindimensionale Stapelanordnung mit Metall-Metall-Wechselwirkung und die daraus resultierende hohe Leitfähigkeit wurde bereits hingewiesen.

Für größere Metallkationen, wie Sn^{2+}, Pb^{2+} oder einige f-Elemente wurde am Beispiel der Phthalocyanine gezeigt, daß einerseits der Makrozyklus gewellt vorliegt oder andererseits das Metall aus der von den vier koordinierenden Stickstoffatomen gebildeten Ebene herausragt[136,159,221-223]. Derartige Strukturen nennt man auch "Federball-" oder "sitting-atop"- (SAT) Strukturen[224]. Noch größere Kationen, wie UO_2^{2+} reagieren mit Phthalodinitril zum sogenannten Superphthalocyanin (SPc), wobei fünf Isoindoleinheiten über fünf Stickstoffatome zyklisiert sind und somit das erste Beispiel eines 20-Pentaazaannulens darstellt[225,226].



Von vielen metallhaltigen Phthalocyaninen PcM sowie axial am Zentralmetall substituierten Phthalocyaninen PcML oder $PcML_2$, sind heute durch Einkristalluntersuchungen die genauen Strukturparameter bekannt[227]. Zahlreiche Phthalocyanine zeigen Polymorphie[184,198,199]. Die thermodynamisch stabilste, sogenannte β-Modifikation zeichnet sich durch eine Stapelanordnung aus, in der die Zentralmetallatome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. In der α-Modifikation geht diese oktaedrische Koordination durch die geringere Neigung der Phthalocyaninscheiben bezüglich der Stapelachse verloren. Abb. 8 zeigt die Stapelanordnung der α-Modifikation von Phthalocyaninatoplatin[229] und der β-Modifi-

kation von Phthalocyaninatokupfer[228].



a) b)

Abb. 8: Stapelanordnung in Phthalocyaninen
a) Schnitt durch den α-Stapel von PcPt
b) Schnitt durch den ß-Stapel von PcCu

Bei den linear polymerisierten $[PcMO]_n$ mit M = Si, Ge, Sn, von denen bisher keine Röntgenstrukturanalyse möglich war, wurde von Marks et al. versucht, anhand der Beugungsspektren mit Hilfe bekannter Strukturen des $[PcNiI_{1,0}]_n$[190], $[PcGaF]_n$[169] und des trimeren $[(Me_3SiO)]_2MeSiO\text{-}[PcSiO]_3\text{-}SiMe[(OSiMe_3)]_2$, die Struktur zu ermitteln[231,233]. Dazu wurden alle denkbaren Strukturparameter variiert und die berechneten mit den gemessenen Röntgen-Pulverbeugungsdiagrammen verglichen.

Charakteristisch für Phthalocyanine und Tetrabenzoporphyrine ist ihre ungewöhnliche Stabilität, die aber durch Substitution der Makrozyklen oftmals herabgesetzt wird. Die Phthalocyanine sind beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure und lassen sich unter Luftabschluß unzersetzt bis auf 500°C erhitzen[199]. Tetra-

benzoporphyrine werden unter diesen Bedingungen demetalliert[205,206]. Beide Makrozyklen werden in wässrigen Lösungen starker Oxidationsmittel zerstört. Die Oxidation des Metalls (z.B. durch Sauerstoff) unter Erhalt des Ringsystems ist ebenfalls möglich und als biologische Modellreaktion von Interesse[233].

Über die Redoxeigenschaften von Phthalocyaninen berichten Luk'yanets et al.[234]. Elektronenübertragungen unter Beteiligung von Metallporphinen spielen eine wichtige Rolle bei der Photosynthese und anderen biochemischen Redoxreaktionen. Die Redoxpotentiale können bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und dessen zusätzlicher axialer Liganden verändert werden[180].

Die Voraussage, daß als weitere Variationsmöglichkeit eine Erweiterung des π-Elektronensystems der Porphyrine zu einer beträchtlichen Senkung des Redoxpotentials führt[180], konnte von Vogler am Beispiel des TBPZn experimentell bestätigt werden[235]. Er fand ein etwa 0,35 V niedrigeres Oxidationspotential als bei den Oktaethyl- oder Tetraphenylporphinen OEPZn und TPPZn. Diese Befunde sind wichtig zur gezielten Darstellung von Elektronenüberträgern analog den biologischen Systemen, wie Cytochrom und von thermodynamisch stabilen eindimensionalen Leitern. Wenn es gelingt, das Oxidationspotential des Makrozyklus unter das des Zentralmetalls zu senken, sollte es möglich sein, ein stabiles M^{II}-Makrozyklus-π-Radikalkation zu erhalten. Auch dies konnte schon am Beispiel des TBPFe(CO)(py), das mit Iod oxidiert wurde, experimentell bestätigt werden; man erhält das stabile Radikalkation $[(TBP^{+})Fe^{II}(CO)(py)]$[236].

Diese Ergebnisse, sowie Berechnungen von Honeybourne[237], nach

denen das TBP im dotierten Zustand wegen der Breite des Elektronenbandes für das freie Elektron neben anderen Porphyrinen am besten zur Darstellung leitfähiger Komplexe geeignet ist, waren der Anstoß für einen Teil der vorliegenden Arbeit.

3 Aufgabenstellung

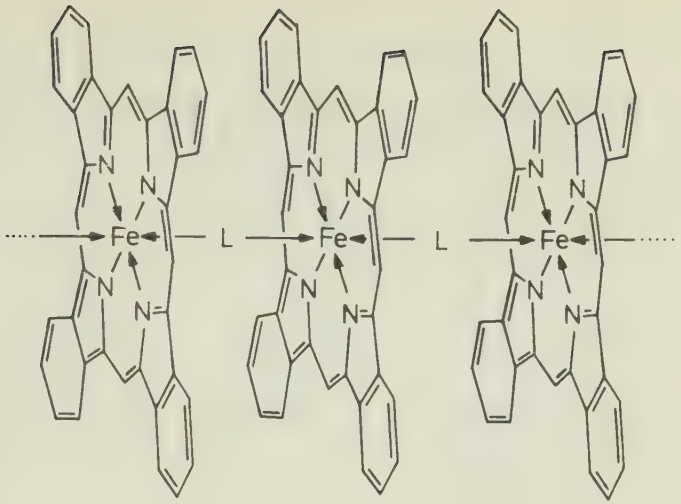
In dieser Arbeit sollten erstmals verbrückte Eisentetrabenzoporphyrine dargestellt, mit physikalischen Methoden charakterisiert und ihre elektrischen Leitfähigkeiten untersucht werden. Hierzu mußte zunächst eine präparativ gangbare Synthese von reinem Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (9) entwickelt werden.

Das Koordinationsverhalten axial am Zentralmetall gebundener Liganden (py, CNR, pyz, pdz, tz) sollte an entsprechenden monomeren bisaxial substituierten Komplexen (10 bis 13) untersucht werden. Als zweizähnige Brückenliganden zur Darstellung polymerer Systeme (14 bis 16) schienen 1,4-Diisocyanobenzol (dib), Pyrazin (pyz) und s-Tetrazin (tz) geeignet (s.Abb. 9).

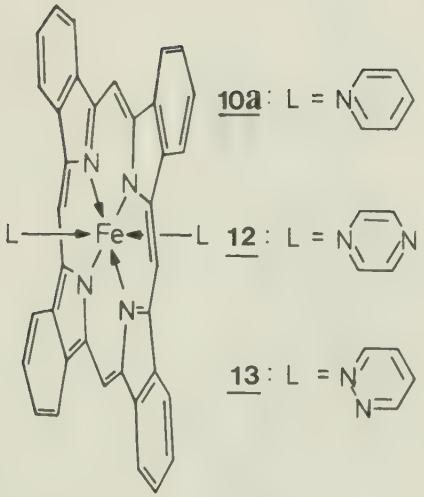
Zusätzlich sollte untersucht werden, ob besser lösliche 2,9,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrine prinzipiell zugänglich sind (s.Abb. 7: R^2 = t-Butyl).

Das erstmalig in eigenen früheren Arbeiten[151,242], synthetisierte μ-Thio-Phthalocyaninatogermanium sollte durch eine zweite unabhängige Synthese bezüglich seiner Identität abgesichert werden. Zur Prüfung der Frage, ob die elektrische Leitfähigkeit vom Interringabstand der Makrozyklen abhängt, sollte anstelle des Schwefels als Brückenligand auch 1,4-Benzoldithiol (DTHQ) verwendet werden (18).

Als weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte erstmals das Carbodiimiddianion NCN^{2-} als Brückenligand zur Bildung linear polymerisierter Phthalocyanine verwendet werden. Exemplarisch für Makrozyklen mit Metallen der Oxidationsstufe IV sollten die chemischen und physikalischen Eigenschaften des μ-(Carbodiimido)phthalocyaninatogermanium (19) mit denen des eben-



14 : L = CN–⟨⟩–NC **15** : L = ⟨N,N⟩ **16** : L = ⟨N,N,N⟩



10a : L = ⟨N⟩

12 : L = ⟨N,N⟩

13 : L = ⟨N,N⟩

11 : L = CN–R

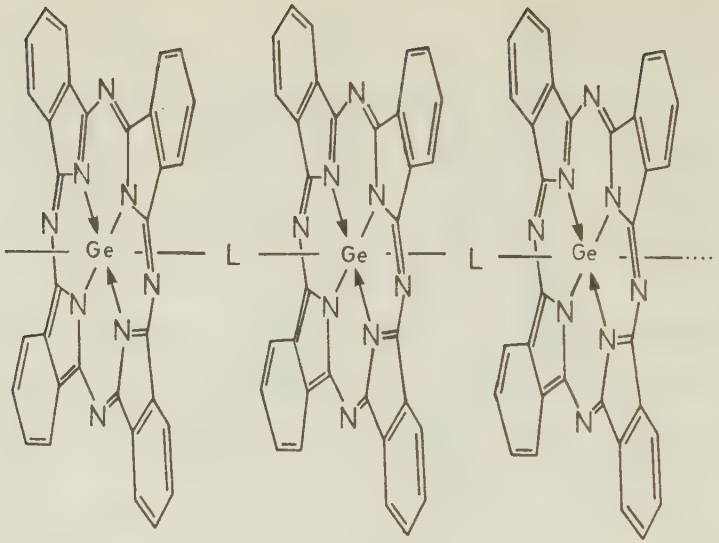
a : R = $-C(CH_3)_3$

b : R = –⟨⟩

c : R = ⟨⟩

d : R = –⟨⟩–N≡C

Abb. 9



L = -S- , -S-⟨benzene⟩-S- , -N=C=N-

17 **18** **19**

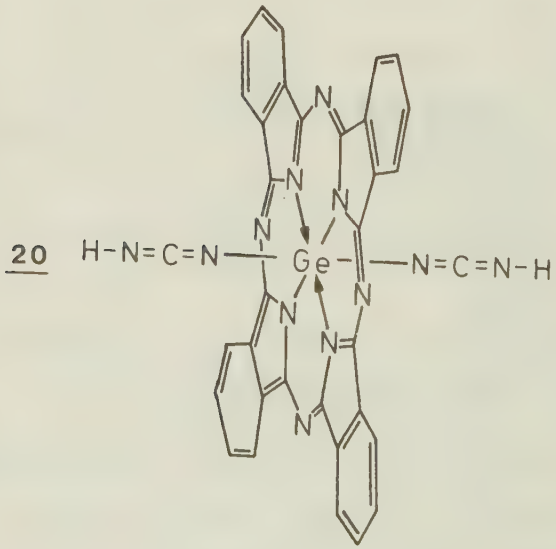


Abb. 10

falls neu darzustellenden monomeren Bis(carbodiimido)phthalocyaninatogermanium (20) verglichen werden.

Von allen neu synthetisierten Polymeren sollte die spezifische Dunkelleitfähigkeit gemessen werden und es sollte überprüft werden, ob nach einer oxidativen Dotierung ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten ist[244].

4 Ergebnisse

4.1 Synthese und Eigenschaften von Derivaten des Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Systems

4.1.1 Vorbemerkung

Für die Darstellung von TBP-Eisenkomplexen sind in der Literatur vier Methoden beschrieben: Hellberger erhielt schon 1938 TBPFe (9) durch Umsetzung von o-Cyanoacetophenon mit Eisenpulver[191], von 3-Methylphthalimidin mit Eisen(II)acetat[191] und von Phthalimid mit Eisen(II)acetat[241] (s.Schema 2). Diese Verfahren sind jedoch zur Darstellung der Ausgangsverbindung für eine intensive Bearbeitung der TBP-Komplexe ungeeignet, da 9 nur in Ausbeuten unter einem Prozent erhalten wird.

1980 berichten Vogler et al.[192] über die Synthese von TBPFe-$(py)_2$ (10a) aus o-Acetylbenzoesäure (23), Ammoniak, Ammoniumacetat und Eisenpulver. Diese Reaktion lieferte bei Reproduktionsversuchen nur Produkte unzureichender Reinheit und weit geringere Ausbeuten (1%), als in der Literatur angegeben wird (15%). In allen Fällen war die Charakterisierung der erhaltenen Produkte ungenügend, da sie sich auf ein UV-Spektrum und die Elementaranalyse beschränkt. Besonders bei der letzten Methode ist auch die Reinheit des erhaltenen TBPFe$(py)_2$ (10a) anzuzweifeln: Die Autoren beschreiben 10a als fast schwarze Kristalle, im reinen Zustand ist es jedoch leuchtend violett[245].

Es war daher notwendig nach einer neuen Synthese für TBPFe (9) zu suchen. Anstelle des bislang üblichen Verfahrens, den Metallmakrozyklus in einem Schritt aus einer geeigneten Ausgangsver-

bindung zu zyklisieren, sollte nun ein völlig neuer Weg beschritten werden, bei dem das Zentralmetall in die freie Base des schon vorgebildeten Makrozyklus eingesetzt wird.

$TBPH_2$ ist leicht durch Demetallierung in starken Säuren aus den TBP-Metallkomplexen 4 erhältlich[205-207]; als Ausgangsverbindungen dafür eignen sich bevorzugt TBPZn (24) und TBPCd, die sich aufgrund des Template-Effekts der quadratisch planar koordinierenden Metalle Zink und Cadmium in relativ hohen Ausbeuten gewinnen lassen. In der vorliegenden Arbeit wurde, wie allgemein üblich, TBPZn als Edukt verwendet.

4.1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen TBPZn (24) und $TBPH_2$ (6)

Zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeit waren drei Methoden von Goutermann[187], Luk'yanets[189], und Vogler[188] zur Darstellung von 24 literaturbekannt (s. Schema 2), mit denen man TBPZn (24) bei akzeptablem präparativem Aufwand in Ausbeuten von etwa 15% erhält. Bei der Reproduktion dieser Vorschriften wurde festgestellt, daß es für gute Ausbeuten sehr entscheidend ist, die Reaktionstemperatur von 400°C möglichst schnell zu erreichen. Dies geschieht, indem man die Reaktion in einem 2-l-Kolben mit nicht mehr als 15 bis 25 g der Ausgangsverbindungen durchführt (bei größeren Ansätzen gehen die Ausbeuten stark zurück). Der Kolben wird dazu in einen mit voller Leistung vorgeheizten Heizpilz gebracht, wodurch die Reaktionstemperatur innerhalb von 20 bis 30 Minuten erreicht wird. Man hält die Temperatur bis die Schmelze zu einem schwarzen Kuchen erstarrt ist und erhitzt

anschließend noch eine weitere Stunde, um einen Teil der Nebenprodukte zu pyrolysieren.

Durch Modifikation der Literaturvorschriften konnten die Ausbeuten erheblich gesteigert werden: Bei der Synthese nach Vogler, ausgehend von o-Acetylbenzoesäure (23), erhält man die doppelte Menge an Produkt, wenn die als Stickstoffquelle dienende Ammoniaklösung durch Harnstoff oder Ammoniumcarbonat ersetzt wird. Außerdem wurde die Säulenchromatographie durch Flash-Chromatographie[246,247] ersetzt. Es zeigte sich nämlich, daß lösliche Tetrabenzoporphyrine auf Kieselgel oder Aluminiumoxid im absorbierten Zustand nicht sehr stabil sind und sich auch im Dunkeln langsam zersetzen. Bei Elutionszeiten unter einer Minute sind daher der Reinigungseffekt und die Ausbeuten erheblich besser als bei konventioneller Chromatographie.

Noch bessere Ausbeuten erhält man durch eine Kombination der entsprechend modifizierten Vorschriften nach Vogler und Luk'yanets. Ausgehend von 3-Carboxymethylenphthalimidin (25) wird 24 in 50-57 prozentiger Ausbeute als blaues mikrokristallines Pulver erhalten. 24 löst sich mit dunkelgrüner Farbe in komplexierenden Lösungsmitteln wie Pyridin, Chinolin, DMF, DMSO oder THF. Es enthält noch geringe Mengen an Verunreinigung, die sich durch die Bande bei 460 nm[187] im UV-Spektrum erkennen lassen (s.Abb. 11). Diese Bande zeigt bei Lumineszenzanregung eine starke Fluoreszenz bei 647 nm. Bei dieser Verunreinigung handelt es sich mit Sicherheit um eine porphinartige Verbindung, möglicherweise eine zum Teil an einem Benzolring hydrierte Spezies, mit einer Soretbande im roten Bereich von 24. Das UV/VIS-Spektrum schließt jedoch aus, daß es sich um die freie Base $TBPH_2$ oder ein anderes Metallo-TBP handelt.

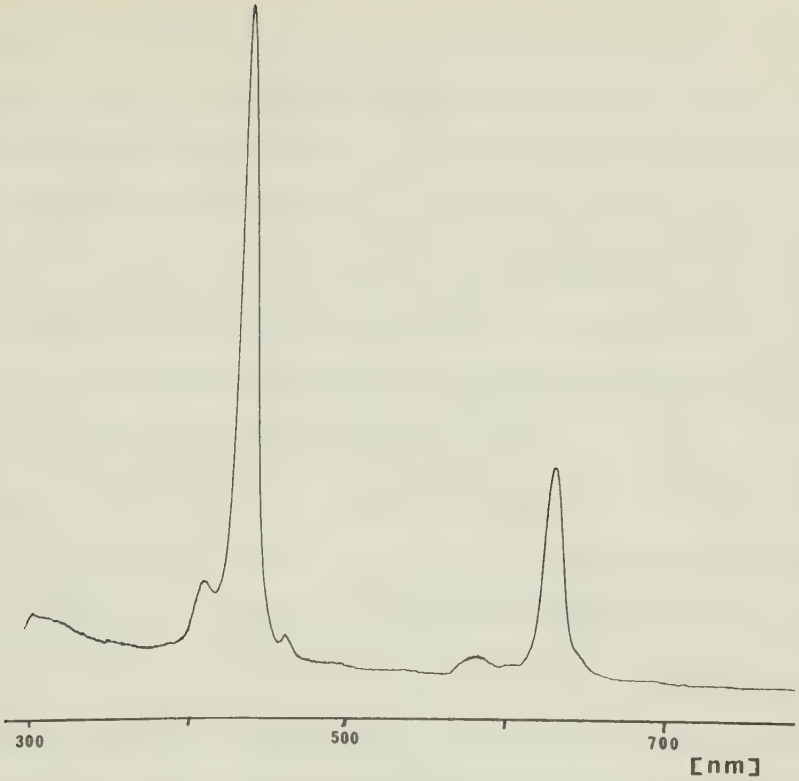


Abb. 11: UV/VIS-Spektrum (Pyridin) von TBPZn (24)

Linstead berichtet, daß man TBPZn aus 1-Chlornaphthalin umkristallisieren könne[205]; dies konnte aber nicht nachvollzogen werden, da aus einer übersättigten Lösung auch nach wochenlangem Stehen im Gefrierschrank nur sehr geringe Mengen von 24 ausfielen.

Man kann TBPZn (24) durch Sublimation bei 1,3 Pa im Argonstrom bei 550°C mit ca. 90% Verlust in reiner Form erhalten; für weitere Umsetzungen ist jedoch die Reinheit des nicht sublimier-

ten 24 ausreichend.

Laut TG-Messungen ist 24 unter Stickstoff bis etwa 450°C stabil und beginnt sich bei höherer Temperatur langsam unter Gewichtsverlust zu zersetzen. Das IR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur angegebenen Daten[187] überein. Das Massenspektrum zeigt im Bereich bis m/e = 210 eine große Anzahl nicht reproduzierbarer Fragmente. Bei höheren Massen erscheinen nur noch die Peaks für M^+ (m/e = 572) und M^{2+} (m/e = 286). Das Isotopenmuster ist charakteristisch für eine zinkorganische Verbindung.

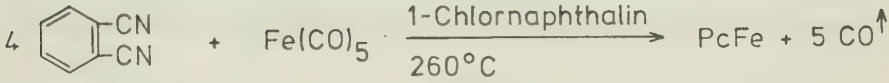
Die Löslichkeit von 24 ist ausreichend für die Aufnahme von ^{1}H-NMR- (s.Abb. 15) und ^{13}C-NMR-Spektren (s.Abb. 20 und 21) mit FT-Technik. Die Zuordnung der Banden soll mit den im Folgenden beschriebenen Verbindungen in Kap. 4.1.5 diskutiert werden.

Die Demetallierung von TBPZn (24) zur freien Base 6 erfolgt in konzentrierter Schwefelsäure unter gleichzeitigem Einleiten von HCl-Gas[206,238]. Entgegen eigenen Beobachtungen berichten verschiedene Autoren, daß die HCl-Zugabe bezüglich der Reinheit des Produkts keine Vorteile bietet[191,192]. Es ist jedoch auf jeden Fall wichtig, daß man nicht, wie in der Literatur beschrieben, bei 40°C , sondern maximal bei Raumtemperatur demetalliert, da bei höheren Temperaturen Ringsulfonierung erfolgt[211]. Führt man die Demetallierung in Chloroform/Trifluoressigsäure (2:1) durch[207], so erhält man in der Regel ein reineres Produkt, das auch leichter aufzuarbeiten ist. Bei der Schwefelsäuremethode fällt 6 als sehr feines Pulver an, sodaß die Filtration sehr langwierig wird.

4.1.3 Darstellung von TBPFe (9) und TBPFe(py)$_2$ (10a)

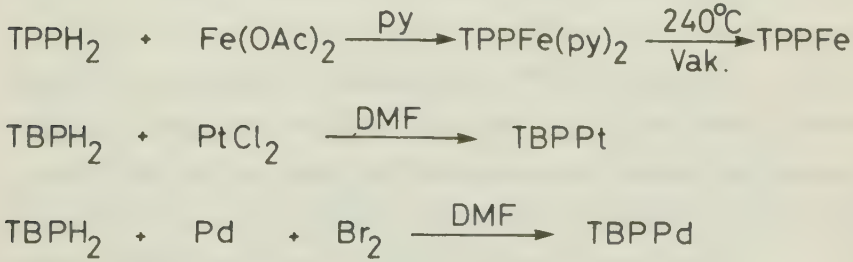
Zur Synthese von Metallmakrozyklen sind zwei prinzipiell unterschiedliche Wege denkbar. Die Darstellung von Übergangsmetallphthalocyaninen erfolgt in der Regel in einem Schritt aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen (s.Schema 1) mit fein verteilten Metallpulvern oder Metallsalzen[199]; z.B. erhält man PcFe in hohen Ausbeuten durch Umsetztung von Phthalodinitril mit Pentacarbonyleisen in siedendem 1-Chlornaphthalin, wobei $Fe(CO)_5$ in Eisen und Kohlenmonoxid zerfällt[201].

Schema 3:



Bei Porphinderivaten wählt man oft den zweiten Weg und setzt das Metall in den bereits vorgebildeten Makrozyklus ein, wie es z.B. bei TPPFe[248] oder TBPPt und TBPPd[192] durchgeführt wird.

Schema 4:



Da die literaturbekannten Reaktionen zur Darstellung von TBPFe (9), wie schon erwähnt, nur Ausbeuten von höchstens einem Prozent liefern und auch die Variation der Reaktionsbedingungen - Verwendung hochsiedender Lösungsmittel, wie 1-Chlornaphthalin und Chinolin, sowie Variation der Ausgangsverbindungen durch Einsatz von 3-Carboxymethylenphthalimidin - keine Verbesserung darstellte, mußten zunächst neue Möglichkeiten erarbeitet werden, TBPFe aus $TBPH_2$ (6) darzustellen.

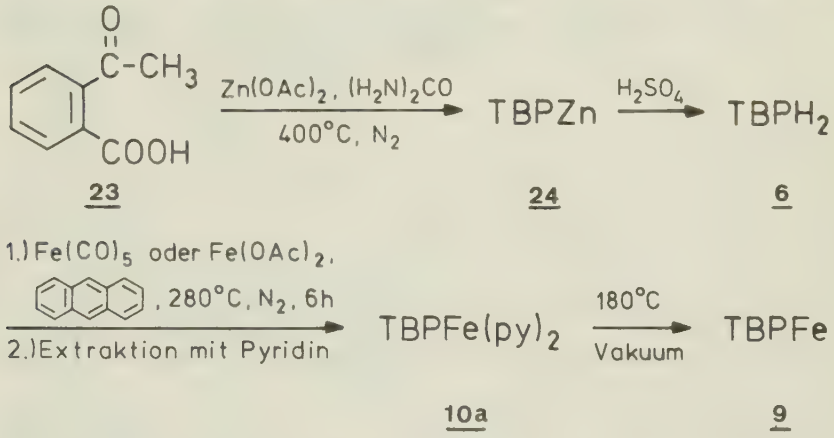
Alle Umsetzungsversuche von 6 mit Pentacarbonyleisen oder Eisen(II)acetat in Pyridin, Chinolin oder 1-Chlornaphthalin schlugen fehl, bzw. lieferten nur unsaubere Produkte in geringen Mengen.

Führt man die Reaktion jedoch in dem etwas unkonventionellen Lösungsmittel Anthracen bei 280°C mit dem vierfachen Überschuß an Pentacarbonyleisen oder Eisen(II)acetat durch, so erhält man in hohen Ausbeuten das gewünschte Produkt. Nach Erkalten der Schmelze wird das Anthracen und ein Teil des überschüssigen Eisens durch Extraktion mit Eisessig wieder entfernt. Aus dem tiefschwarzen und noch stark verunreinigten Rohprodukt wird TBPFe (9) mit Pyridin als $TBPFe(py)_2$ (10a) herausgelöst und durch Flashchromatographie gereinigt. Reines 9 erhält man durch Abspalten der axialen Pyridinliganden bei 180°C im Vakuum (s.Schema 5).

9 ist ein dunkelblaues[245], luftstabiles Pulver, das laut TG-Messung unter Schutzgas bis 500°C stabil ist. Bei weiterer Temperatursteigerung wird ein stetiger Masseverlust beobachtet, der der Zerstörung des makrozyklischen Systems zuzuschreiben ist. Der TG-Rückstand einer bis 650°C erhitzten Probe ergibt kein definiertes IR-Spektrum mehr.

9 ist in axial am Zentralmetall koordinierenden Lösungsmitteln ebenso wie TBPZn löslich, nur mit dem Unterschied, daß dabei zum Teil stabile Komplexe vom Typ $TBPFeL_2$ entstehen.

Schema 5:



23 24 6

10a 9

Es ist erstaunlich, daß es praktisch keine Rolle spielt, ob als Edukt eine Eisen(0)- oder eine Eisen(II)-Verbindung eingesetzt wird; auch bei der Verwendung von Eisen(III)acetat erhält man $TBPFe^{II}$, jedoch in geringerer Ausbeute. Die Eisensalze müssen in Form ihrer Acetate eingesetzt werden, weil bei Halogeniden oder Sulfaten Ringsubstitution auftreten kann.

Wird TBPFe 9 in Pyridin gelöst und wieder eingeengt, so erhält man $TBPFe(py)_2$ (10a) zurück; das analoge Produkt $TBPFe(py\text{-}d_5)_2$ (10b) entsteht beim Einengen einer Lösung von 9 in Pyridin-D_5, z.B. nach der Aufnahme von NMR-Spektren.

Anhand ihrer IR-Spektren lassen sich 9 und 10a gut voneinander

unterscheiden (s.Abb. 12): bei axialer Koordination von Pyridin an 9 treten ohne eine wesentliche Änderung der ursprünglichen Banden zusätzliche Absorptionen bei 1570, 1480, 1440, 1210 1190, 720 und 690 cm^{-1} auf, die den koordinierenden Liganden zuzuordnen sind. Ein Teil dieser Banden verschiebt sich erwartungsgemäß beim Ersatz von Pyridin durch Deuteropyridin.

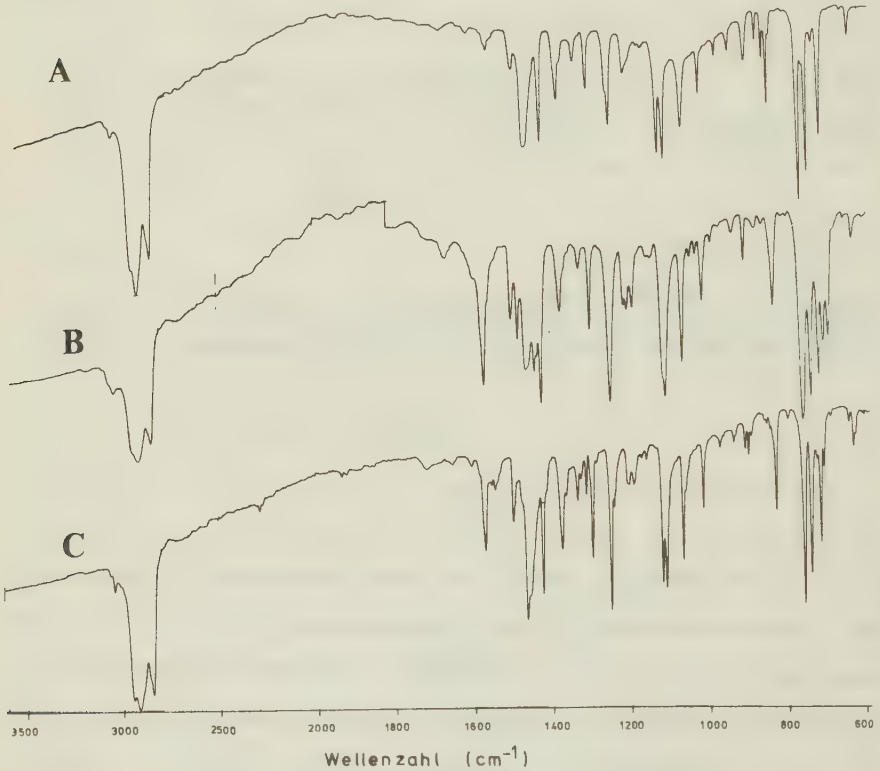


Abb.12: IR-Spektren (Nujol) von A: TBPFe (9), B: $TBPFe(py)_2$ (10a) und C: $TBPFe(py\text{-}d_5)_2$ (10b)

Als besonders geeignete Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie von Koordinationsverbindungen des Typs $PcML_n$ (M = Fe, Co, Ru) hat sich die thermische Analyse der Komplexe erwiesen[249,250,256]. Sie läßt sich problemlos auch bei TBP-Komplexen

anwenden. Mit dem simultanen TG/DTG/DTA-Experiment wird die thermische Zersetzung von Koordinationskomplexen gemäß Schema 6 in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt:

Schema 6:

$$TBPM \cdot nL \xrightarrow[N_2\text{-Atmosphäre}]{\Delta} TBPM + n\,L\uparrow$$

Die TG-Kurve (Thermogravimetrie) registriert den durch die Abspaltung des flüchtigen Liganden verursachten Masseverlust; das DTG-Signal als erste Ableitung der TG-Kurve (Differentialthermogravimetrie) erleichtert u.a. die genauere Bestimmung des Temperaturintervalls, in dem ein Masseverlust stattfindet. Die mit dem Masseverlust verbundene Enthalpieänderung läßt sich durch die simultane Aufzeichnung eines DTA-Signals (Differenzthermoanalyse) verfolgen.

Das Ergebnis der thermischen Analyse von 10a ist in Abb. 13 wiedergegeben. Beim Aufheizen der Probe im Stickstoffstrom (Einwaage ca. 80 bis 100 mg; Heizrate 2 K/min; 20 ml N_2/min) erfolgt im Temperaturbereich zwischen 70 und 170°C die Abspaltung der Liganden; der Verdampfungsprozeß und die Dissoziationsenthalpie der koordinierten Pyridinmoleküle sind durch ein endothermes DTA-Signal (T_{max} = 180°C) charakterisiert. Der für den in der TG-Stufe ermittelte Masseverlust von 21,4% steht im Rahmen der Meßgenauigkeit im Einklang mit dem berechneten Wert von 21,9%.

Aufgrund der hinreichenden Löslichkeit in Pyridin konnten von 9 und 10a ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen werden (s. Kap. 1.4.1.4); bedingt durch die kinetische Labilität der axia-

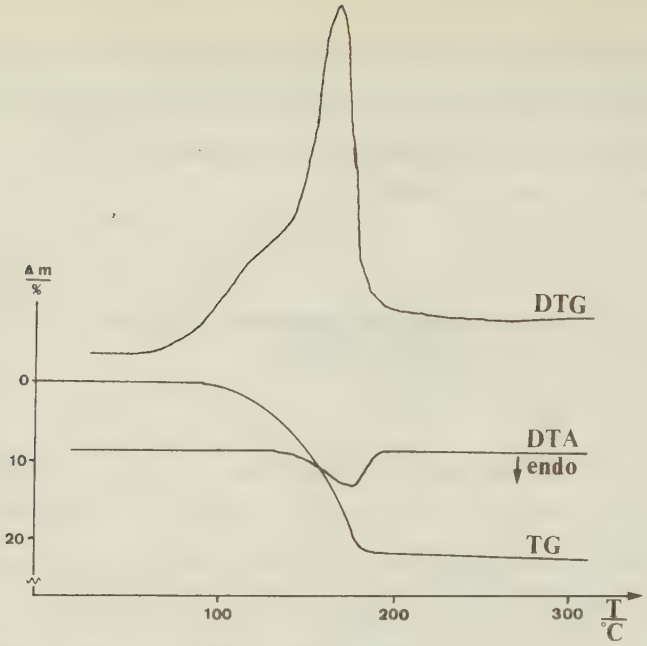


Abb. 13: Simultane TG/DTG/DTA-Messung von $TBPFe(py)_2$ (10a)

len Liganden in Lösung, ist es jedoch nicht möglich, bei 10a die Signale der koordinierten Pyridinmoleküle aufzunehmen.

Versuche, das analoge TBPRu durch Umsetzung von Triruthenium-dodekacarbonyl ($Ru_3(CO)_{12}$) mit $TBPH_2$ darzustellen, führten stets zu carbonylhaltigen Produkten. TG-Untersuchuungen zeigten, daß es nicht möglich ist, die CO-Liganden thermisch abzuspalten. Eventuell wäre es möglich, durch Photolyse das CO in einer Lösung von überschüssigem Aminliganden zu substituieren. Solche Versuche wurden schon bei carbonylhaltigem PcRu durchgeführt, jedoch ist diese Methode nur mit sehr kleinen Mengen erfolgreich, da man in 10^{-4} molarer Lösung arbeiten muß[251,252].

Auch bei einer Verwendung von Rutheniumtrichloridhydrat entstehen zum Teil ringhalogenierte Produkte, die beim Kontakt mit

sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln sofort in eine carbonylhaltige Spezies übergehen.

Es wäre interessant diese Befunde im Hinblick einer für präparative Aspekte höchst interessanten katalytischen Decabonylierung zu untersuchen. Dies hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt.

4.1.4 Monomere und polymere Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Komplexe mit Isocyanidliganden (11 u.14)

Um die Polymere (14-16) der in Abb. 9 gezeigten Struktur herzustellen, erschien es sinnvoll, zunächst die Synthese und Eigenschaften der entsprechenden Monomere (10-13) zu untersuchen, da diese Verbindungen experimentell leichter zugänglich und einfacher charakterisierbar sein sollten. Zum Zeitpunkt des Beginns der vorliegenden Arbeit war über Komplexe des Typs $TBPFeL_2$ nichts literaturbekannt, außer den UV-Spektren der nicht in Substanz isolierten Verbindungen $TBPFe(py)_2$, $TBPFe(pyz)_2$ und TBPFe $(N\text{-Methylpyraziniumiodid})_2$[253] und den schon erwähnten Redoxeigenschaften des (ebenfalls nicht isolierten) TBPFe(CO)-(py)[236], von anderen Metalltetrabenzoporphyrinen mit axialen Liganden war noch nichts veröffentlicht.

Als erstes wurden Isocyanide mit ihren ausgeprägten σ-Donor/π-Akzeptoreigenschaften als besonders stark komplexierende Liganden (L = CN-R) ausgewählt, da auch von den analogen Phthalocyaninatoeisen-[250,254,255] und -ruthenium-Isocyaniden[255-257], sowie einer Vielzahl weiterer Übergangskomplexe[258-260], gut charakterisiertes und untersuchtes Vergleichsmaterial vorliegt.

Die Darstellung von $TBPFeL_2$-Komplexen kann generell auf zwei Wegen erfolgen:

1) durch Umsetzung von TBPFe (9) in einem Überschuß des reinen Liganden L oder in einer Lösung von Überschüssigem Ligand,

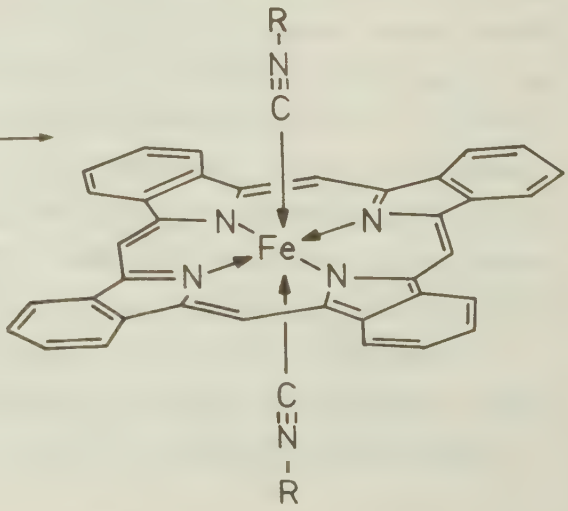
2) ausgehend von $TBPFe(py)_2$ (10a) durch Ligandenaustausch.

Prinzipiell ist es auch möglich, aus dem vorgereinigtem Rohprodukt des TBPFe (vor der Pyridinextraktion) gleich das gewünschte Produkt mit einer Lösung des entsprechenden Liganden zu extrahieren, dies führte jedoch zu großen Problemen bei der Reinigung der Produkte. Lediglich $TBPFe(CN\text{-}Ph)_2$ (11b) konnte aufgrund seiner hinreichenden kinetischen Stabilität im Anschluß an diese "direkte" Methode säulenchromatographisch mit Chloroform an Aluminiumoxid gereinigt werden. Bei der Verwendung von gereinigtem TBPFe (9) sollten jedoch definierte Monomere $TBPFe(CN\text{-}R)_2$ (11) darstellbar sein. Nach diesem Verfahren konnten durch Umsetzung von TBPFe (9) mit t-Butylisocyanid, Phenylisocyanid und Cyclohexylisocyanid die entsprechenden Monomere $TBPFe(CNtBu)_2$ (11a), $TBPFe(CNPh)_2$ (11b) und $TBPFe(CNchx)_2$ (11c) dargestellt werden (Schema 7).

Schema 7

TBPFe (9) + C≡N-R ⟶

1 : 20



R = $C(CH)_3$ (11a)

C_6H_5 (11b)

C_6H_{11} (11c)

C_6H_4-NC (11d)

9 wurde dazu unter Stickstoff in einem fest verschlossenen Septumfläschchen im etwa 20-fachen Überschuß des flüssigen Liganden einen Tag lang bei 60° C gerührt, um das Produkt anschließend mit Methanol oder Petrolether auszufällen. Nach Auswaschen des überschüssigen Liganden erhält man 11 ohne weitere Reinigung als mikrokristalline blaue Pulver. Lediglich das rohe $TBPFe(CNPh)_2$ (11b) mußte wegen einer teilweisen Nebenreaktion des überschüssigen Liganden[261] mit sich selbst, zusätzlich durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol und anschließender Säulenchromatographie gereinigt werden. 11a-c sind an der Luft stabil und lösen sich in Chloroform.

Bei der Verwendung von bifunktionellen Isocyaniden können sowohl monomere Komplexe ($TBPFeL_2$) (bei Reaktion nur einer CN-Gruppe) als auch bisaxial verbrückte Polymere $(TBPFeL)_n$ entstehen. Die dafür geeignete Verbindung ist 1,4-Diisocyanobenzol, da wie schon erwähnt, zur Synthese elektrisch leitender Polymerer der Brückenligand ein durchkonjugiertes π-System besitzen soll.

1,4-Diisocyanobenzol kann ausgehend von N,N'-(p-Phenylen)diformamid[262] durch Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosgen in Gegenwart von absolutem Triethylamin dargestellt werden[263,264]. Versuche, das tiefbraune Rohprodukt in Anlehnung an die Originalarbeit[263] durch Umlösen aus Methylenchlorid oder Essigester zu reinigen, waren wenig effizient. Unter Inkaufnahme deutlicher Ausbeuteverluste wurde auch nach mehrmaliger Wiederholung der Reinigungsoperation stets eine schwach braun gefärbte Substanz isoliert. Wesentlich bessere Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch der Reinheit wurden dagegen bei der Reinigung des Rohproduktes durch Vakuumsublimation erzielt (60° C; 0,13 Pa). Innerhalb von ca. 30 min erhält man nach diesem Verfahren

1,4-Diisocyanobenzol in Form farbloser Nadeln mit befriedigenden Ausbeuten (67%). Das so gewonnene Produkt läßt sich - im Gegensatz zu der durch Umkristallisieren gereinigten Substanz - im Tiefkühlschrank längere Zeit aufbewahren, ohne daß eine merkliche Zersetzung beobachtet wird. Das monomere $TBPFe(dib)_2$ (11d) läßt sich im Unterschied zu den bislang beschriebenen Komplexen nicht durch die "trockene" Umsetzung von 9 mit überschüssigem Ligand erhalten, da dib nicht unzersetzt schmelzbar ist. Man erhält es jedoch in knapp 50%-iger Ausbeute durch 24-stündiges Erhitzen von 9 in einer Lösung von 20 Äquivalenten dib in Chloroform. Unter denselben Bedingungen, jedoch mit einem nur 10%-igen Überschuß von dib, entsteht quantitativ das in Chloroform unlösliche $[TBPFe(dib)]_n$ (14).

Zur Charakterisierung der Isocyanidkomplexe 11a-d und 14 werden Elementaranalyse, Thermogravimetrie mit simultaner Differenzthermoanalyse, sowie UV/VIS-, IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie herangezogen.

4.1.5 Spektroskopische Charakterisierung

4.1.5.1 ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie

Im Gegensatz zu den Phthalocyaninen, deren Metallderivate insbesondere mit kovalent oder koordinativ gebundenen Liganden von Kenney intensiv NMR-spektroskopisch untersucht sind[265-270], liegen von Tetrabenzoporphyrinen erst sehr wenige Daten vor. Lediglich von TBPZn[204,271] TBPMg und TBPCd[207] sowie von $TBPH_2$[207] (in $CDCl_3$ + CF_3COOD) sind die ^{1}H-NMR-Spektren von

TBPZn und auch das ^{13}C-NMR-Spektrum[204] publiziert.

Die NMR-Spektren von Phthalocyaninen (3) und Tetrabenzoporphyrinen (4) unterscheiden sich erwartungsgemäß nur durch die Resonanz des Methinprotons von 4 bei sehr tiefem Feld um ca. 11 ppm, bzw. bei ^{13}C-NMR-Experimenten durch den Peak des Methinkohlenstoffs.

3 und 4 sind planare 18π-Elektronenheteroaromaten; in Übereinstimmung mit MO-LCAO-Berechnungen auf der Basis des Ringstrommodells[273] erscheinen die Protonen der Isoindoleinheiten als typisches AA'BB'-System[226,274] bei tiefem Feld um 9 bis 10 und ca. 8 ppm.

Die Resonanzen der Protonen der axialständigen Liganden sind dagegen generell hochfeldverschoben. Zur Abschätzung des Ausmaßes der Hochfeldverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des betrachteten Protons vom Zentrum des Ringsystems sind in Abb. 14 die aus Modellrechnungen am Phthalocyaninsystem abgeleiteten Verschiebungsinkremente[268,270] als Linien gleicher Abschirmung in einem Koordinatensystem dargestellt, dessen Ursprung im Zentrum des Pc-Ringes liegt. Die an einem Komplex bekannter Struktur experimentell ermittelten Verschiebungsinkremente stimmen gut mit berechneten Werten überein[270]. Wegen dieser ausgeprägten axialen Dispersion der chemischen Verschiebung eignen sich verschiedene Phthalocyaninatometallkomplexe als NMR-Shiftreagenzien für Substanzen, die eine koordinative Bindung zum Zentralmetall eingehen können (Lewisbasen) z.B. aliphatische oder aromatische Amine[266].

Die NMR-Spektren wurden jeweils in gesättigter Lösung aufgenommen. Die Lösungsmittel wurden zum Schutz gegen Oxidation

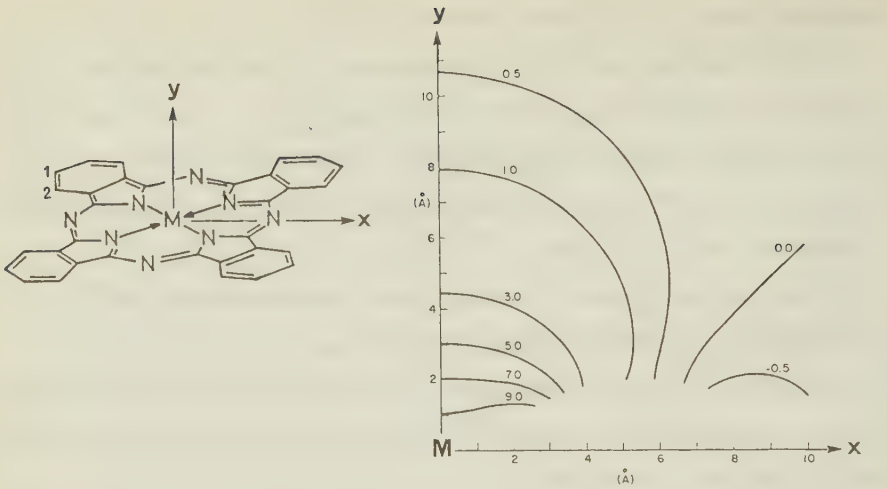


Abb. 14: Graphische Darstellung der Verschiebungsinkremente zu hohem Feld (in ppm) als Linien gleicher Abschirmung[270].

Oxidation oder Sauerstoffabsorption entgast und mit Stickstoff gesättigt. Wegen der relativ geringen Konzentration der Lösungen (ca. 10^{-3} M) ließen sich befriedigende Spektren nur durch Akkumulation mittels FT-Geräten erhalten.

Abb. 15 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren von TBPZn (24) und TBPFe (9). Man sieht, daß das Zentralmetall einen deutlichen Einfluß auf den aromatischen Ringstrom ausübt, ersichtlich in einer Tieffeldverschiebung der Resonanzen von 24 gegenüber 9.

Da die monomeren Isocyanidkomplexe 11 ausreichend chloroformlöslich sind, ist die ^{1}H-NMR-Spektroskopie die ideale Identifizierungsmöglichkeit. Voraussetzung ist jedoch, daß die axialen Liganden kinetisch stabil genug sind, um in Lösung nicht zu

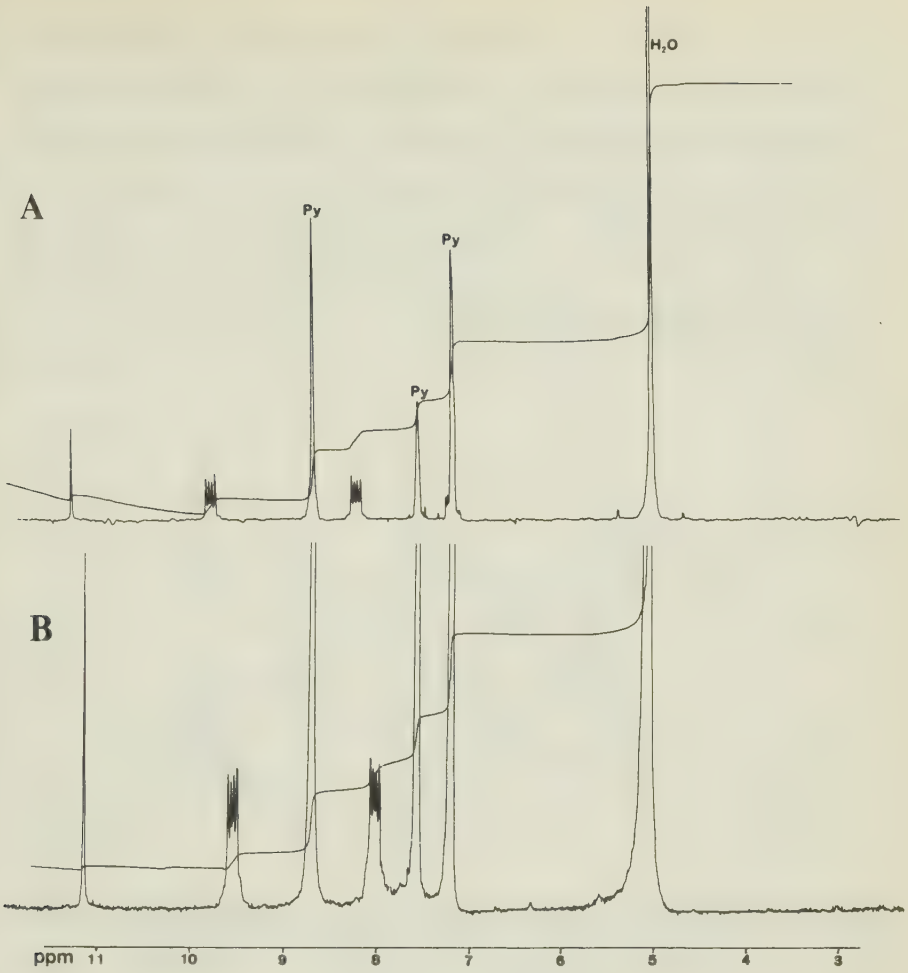


Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektren (90MHz) von A) TBPZn (24) und B) TBPFe (9) in Pyridin-D_5

dissoziieren. Bedauerlicherweise besitzt nur TBPFe$(CNPh)_2$ (11b) als einziger Isocyanidkomplex eine ausreichende Stabilität um undiissoziiert ein NMR-Spektrum aufnehmen zu können. TBPFe-$(CNtBu)_2$ (11a) ist in Lösung nicht beständig genug, sondern

dissoziiert zum Teil in die Ausgangsverbindungen 9 und das freie Isocyanid. Die Aufnahme des ^{1}H-NMR-Spektrums gelingt daher nur nach Zugabe von überschüssigem Ligand. Unter diesen Bedingungen läßt sich auch das Signal der t-Butylgruppe des koordinierten Isocyanids beobachten; durch den diamagnetischen Ringstrom des Makrozyklus ist es gegenüber dem freien Liganden um 2,25 ppm hochfeldverschoben (s.Abb. 16).

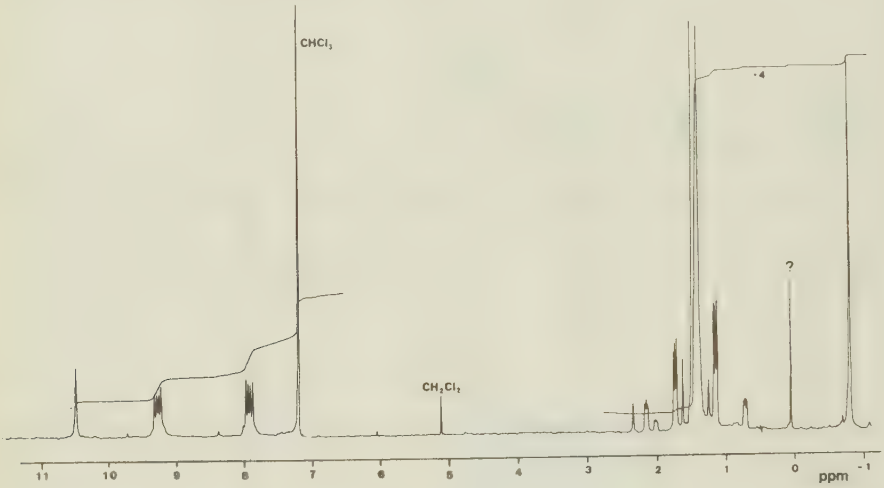


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$ + CNtBu) von $TBPFe(CNtBu)_2$ (11a)

Auch von $TBPFe(dib)_2$ (11d) läßt sich das reine Monomerspektrum nur im Ligandenüberschuß vermessen. Andernfalls bilden sich durch teilweise Abspaltung von dib Dimere und eventuell auch Oligomere, die sich ebenfalls in Deuterochloroform lösen. Das α-ständige Proton des Brückenliganden wird um 2,57 ppm, das β-ständige um 1,11 ppm hochfeldverschoben (s.Abb. 18).

Dieselbe Hochfeldverschiebung beobachtet man auch für die α-

und ß-ständigen Protonen bei 11b (s.Abb. 18).

Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten von 11a-d mit den analogen Phthalocyaninatoeisen-Verbindungen[275] zeigt für die Protonen H^a und H^b am Makrozyklus keine wesentliche Veränderung, jedoch eine Hochfeldverschiebung der dem Zentralmetall am nächsten gelegenen Protonen der Axialliganden um 0,3 ppm (s.Abb. 16,18,19).

Die ^{1}H-NMR-Daten der Isonitrilkomplexe sind in Tabelle 5 zusammengestellt; für die Benennung der Atome siehe Abbildung 17.

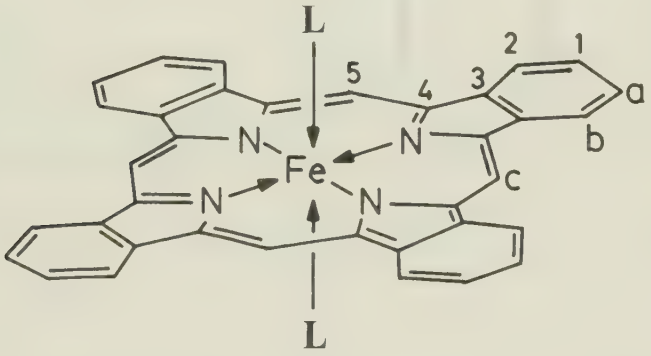
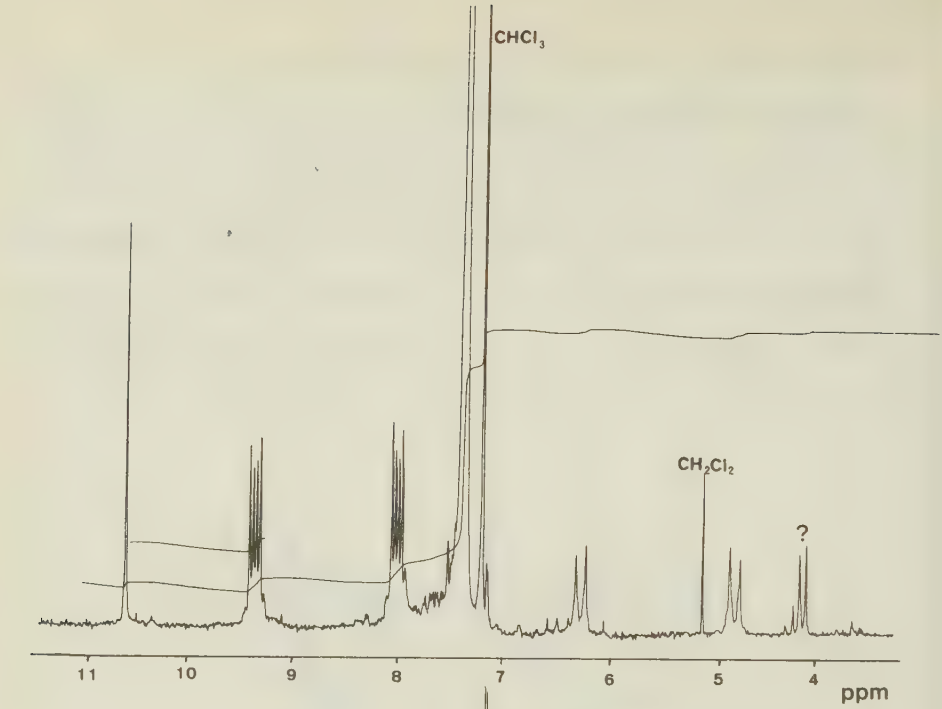


Abb. 17: Nummerierung der Atome in $TBPFeL_2$ für die Zuordnung der NMR-Signale (vergl. auch Tabelle 5)

Abb. 18 und 19 (folgende Seite):

^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$ + dib) von $TBPFe(dib)_2$ (11d)

^{1}H-NMR-Spektrum (90 Mhz; $CDCl_3$) von $TBPFe(CNPh)_2$ (11b)


CHCl3
CH2Cl2
?
11
10
9
8
7
6
5
4
ppm

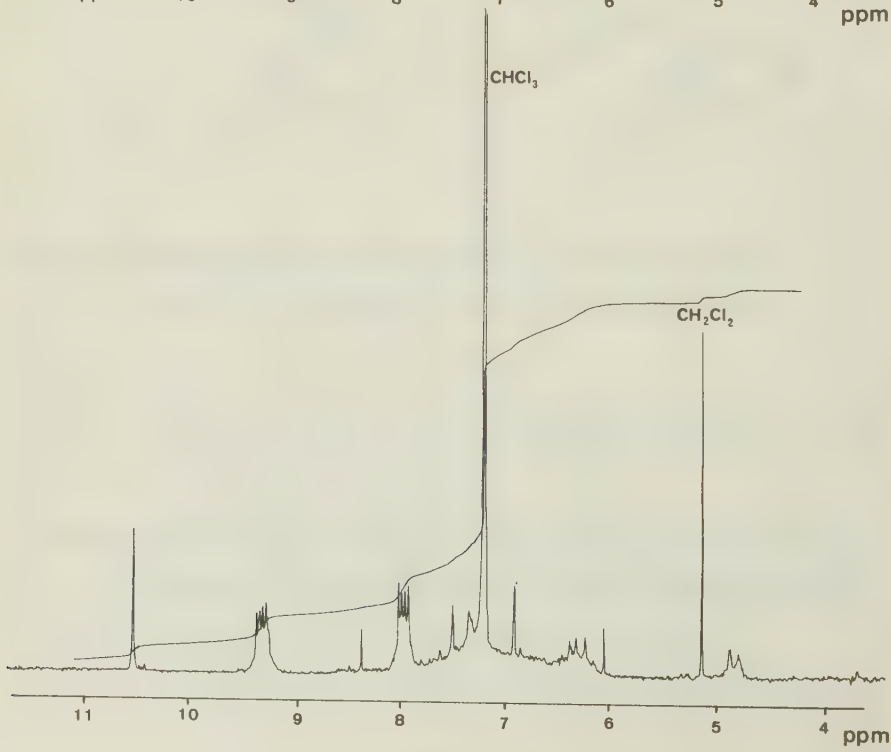

CHCl3
CH2Cl2
11
10
9
8
7
6
5
4
ppm

Tabelle 5: ^{1}H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen (vergl.Abb. 17)

		$H^a(8H)_a$	$H^b(8H)_a$	$H^c(4H)$	Ligand koord.		Ligand frei
24	b	8,23	9,81	11,36	-		-
9	c	7,92	9,58	11,22	-		-
11a	d	7,94	9,29	10,51	-	0,81	1,44
11b	e	7,95	9,37	10,61	4,83	6,35	7,38
11c	e	7,96	9,32	10,52	nicht detektierbar		
11d	d	8,03	9,38	10,61	4,84	6,30	7,41

a AA'BB'-System (s.Abb 18)

b Lösungsmittel Pyridin-D_5

c 9 gelöst als TBPFe(py-d_5)$_2$ in Pyridin-D_5

d Lösungsmittel $CDCl_3$ + Überschuß des freien Liganden

e Lösungsmittel $CDCl_3$

4.1.5.2 ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie

^{13}C-NMR-Daten von Tetrabenzoporphyrinen sind bislang nur von TBPZn (24) veröffentlicht[204], jedoch erscheint die Zuordnung der Signale recht willkürlich und wird auch nicht begründet. Nur von den relativ gut in Pyridin löslichen Komplexen TBPZn (24) und TBPFe (9) konnten ^{13}C-Spektren aufgenommen werden (s.Abb. 20 und 21); die Löslichkeit der Isocyanidverbindungen war nicht ausreichend.

Die Zuordnung der Resonanzen der TBP-Kohlenstoffe C^1 - C^5

(vergl.Abb. 17) kann analog der für verschiedene PcFe-Derivate mittels Offresonanz-Experimenten und unter Zuhilfenahme von Vergleichsdaten des strukturell ähnlichen Dihyrodibenzotetraaza[14]annulens (taa)[272] durchgeführten Interpretation[250] erfolgen. Demnach kehrt sich die Signalzuordnung für C^1 und C^2 gegenüber der in loc.cit. 204 um; ansonsten stimmen die chemischen Verschiebungen für 24 mit den Literaturdaten überein.

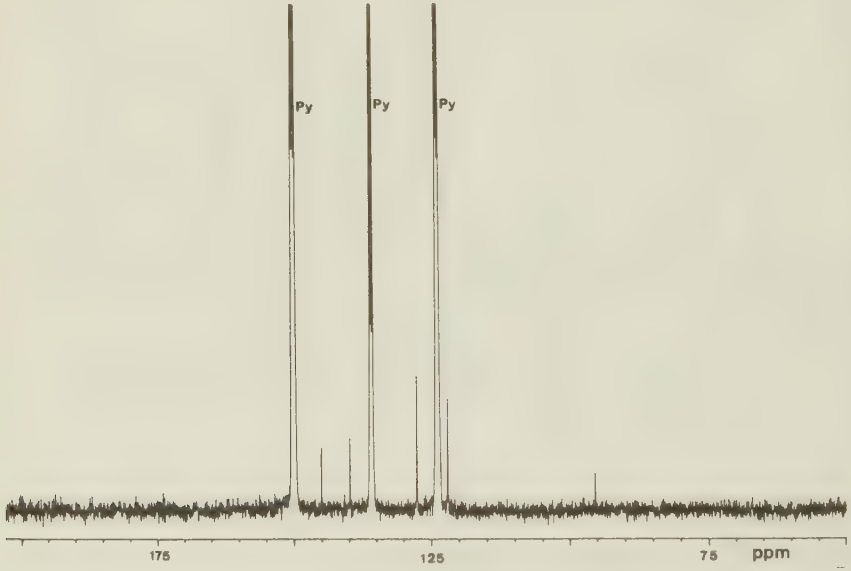


Abb. 20: ^{13}C-NMR-Spektrum (100,6 MHz) von TBPZn (24) in Pyridin-D_5; C^1: 127,3; C^2: 121,8; C^3: 139,6; C^4: 144,8; C^5: 95,3 ppm (s.Abb. 17)

Im Unterschied zur Protonenresonanz zeigt die Variation des Zentralmetalls erwartungsgemäß einen nur sehr geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffsignale.

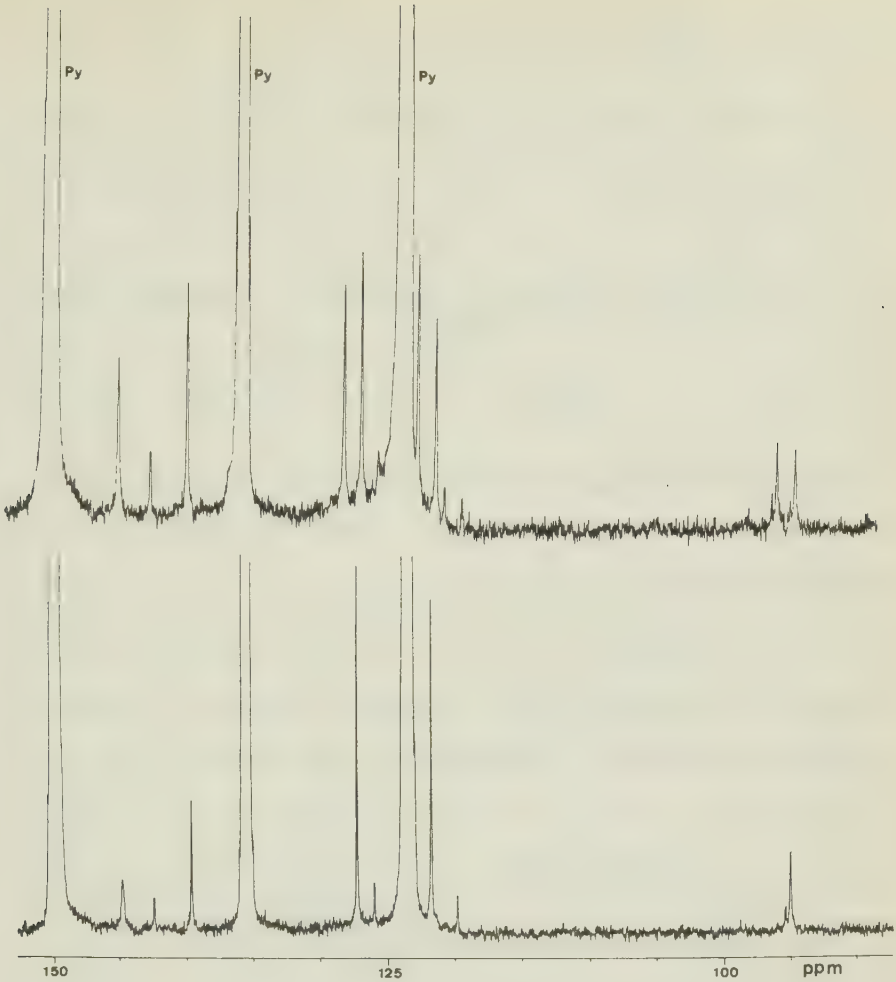


Abb. 21: ^{13}C-NMR-Spekrum (100,6 MHz) von TBPFe (9) in Pyridin-D_5
C^1: 127,2; C^2: 121,8; C^3: 139,6; C^4: 144,7; C^5: 95,0
Die restlichen Peaks stammen von Verunreinigungen
(oben: off-resonance, unten: breitbandentkoppelt)

4.1.5.3 IR-Spektroskopie

Aufgrund der Komplexität des Makrozyklus zeigen alle TBP-Komplexe sehr bandenreiche IR-Spektren, sodaß eine Zuordnung noch nicht versucht wurde und auch kaum vollständig durchführbar sein sollte. Selbst bei den sonst sehr gut untersuchten Phthalocyaninen sind Bandenzuordnungen bislang nur ansatzweise gelungen[185,276,277]. Die IR-Spektren der Ausgangsverbindungen TBPFe (9) (s.Abb. 12) und TBPZn (24) (s.Abb. 22) sind nahezu deckungsgleich, unterscheiden sich jedoch deutlich von dem durch Symmetrieerniedrigung bandenreicheren Spektrum des $TBPH_2$ (6) (s.Abb. 23). Charakteristisch bei 6 ist die N-H-Valenzschwingung der zentralen Protonen bei 3300 cm^{-1}.

Bisaxiale Substitution von 9 verschiebt die Lage der Absorptionen des Stammkörpers um maximal 15 cm^{-1}. Bei den Isocyanid-Komplexen ist wie beim freien Liganden die intensive CN-Valenzschwingung um 2100 cm^{-1} dominierend (s.Abb. 24-28).

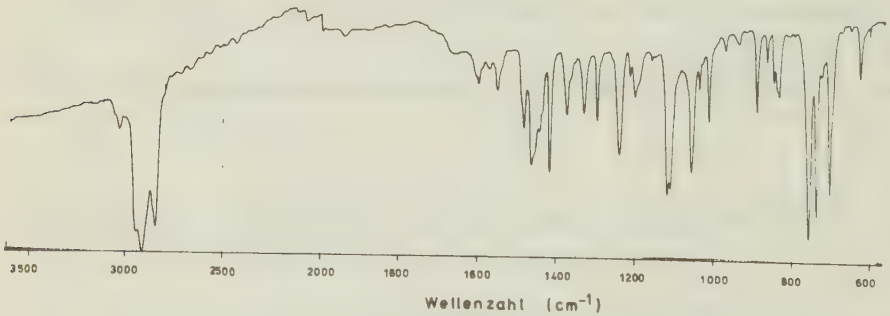


Abb. 22: IR-Spektrum (Nujol) von TBPZn (24)

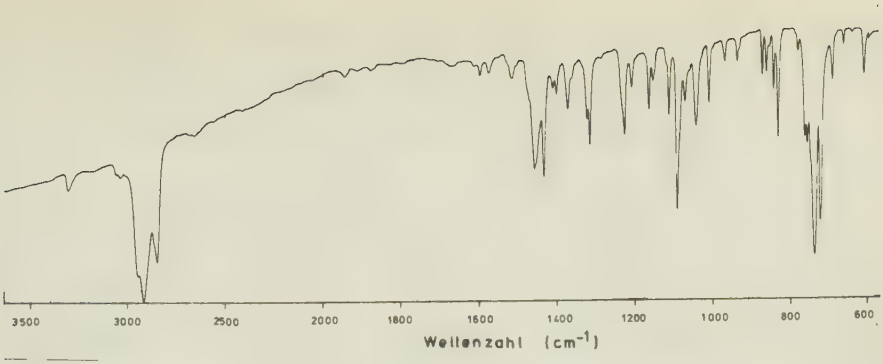


Abb. 23: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPH_2$ (6)

Betrag und Vorzeichen der Verschiebung dieser Bande beim Übergang vom freien zum metallkoordinierten Liganden stehen im Zusammenhang mit den jeweiligen σ-Donor- und π-Akzeptoranteilen der Metall-Ligand-Bindung[258-260,278]. In Analogie zum MO-Schema des Kohlenmonoxids kann eine qualitative Diskussion der Verschiebung der CN-Valenzfrequenz - ohne Berücksichtigung des organischen Restes R - ebenfalls anhand von MO-Betrachtungen erfolgen[278]. Das für die Ausbildung der σ-Donorbindung verantwortliche Ligandenorbital besitzt schwach antibindenden Charakter, während die π-Rückbindung in ein stark antibindendes Orbital des Liganden erfolgt. Somit sollten überwiegende σ-Donoranteile zu einer Erhöhung der CN-Frequenz führen; gewinnen demgegenüber π-Rückbindungsanteile an Bedeutung, so wird eine deutliche Absenkung der CN-Valenzfrequenz erwartet. Das Ausmaß der π-Akzeptorbindung in Isocyanidkomplexen wird nicht nur vom organischen Rest R, sondern auch von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls, sowie den elektronischen Eigenschaften des äquatorialen Makrozyklus beeinflußt (s.Tab. 6 und Abb. 24-28).

Tabelle 6: CN-Valenzfrequenzen von $TBPFe(CNR)_2$ (11) und $[TBPFe(dib)]_n$ (14) im Vergleich zu $PcM(CNR)_2$ und $[PcM(dib)]_n$ M = Fe, Ru (ν_{CN} in cm^{-1}, Nujol)

Ligand	TBPFe	PcFe	PcRu[255,256]	freier Ligand
CNtBu	2150 (11a)	2150[279]	2142	2134[a]
CNPh	2105 (11b)	2122[280]	2110	2126[a]
CNchx	2137 (11c)	2165[278]	2155	2138[a]
dib	2098 (11d)	-	2087	2130[b]
dib-Polymer	2081 (14)	2100[158]	2097	2130[b]

a: Film b: KBr

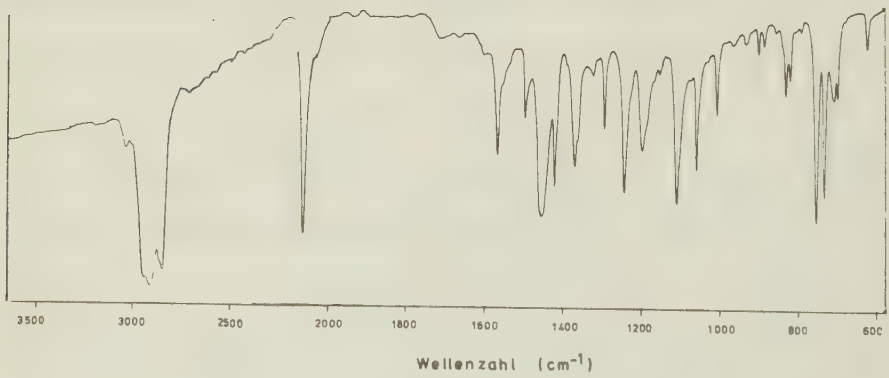


Abb. 24: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPFe(CNtBu)_2$ (11a)

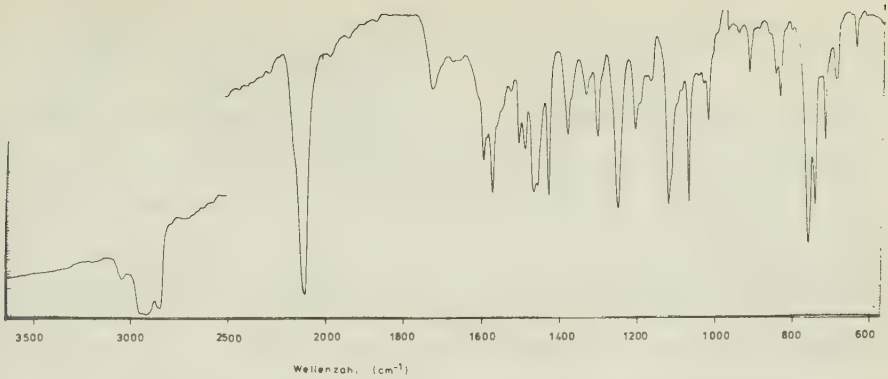


Abb. 25: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPFe(CNPh)_2$ (11b)

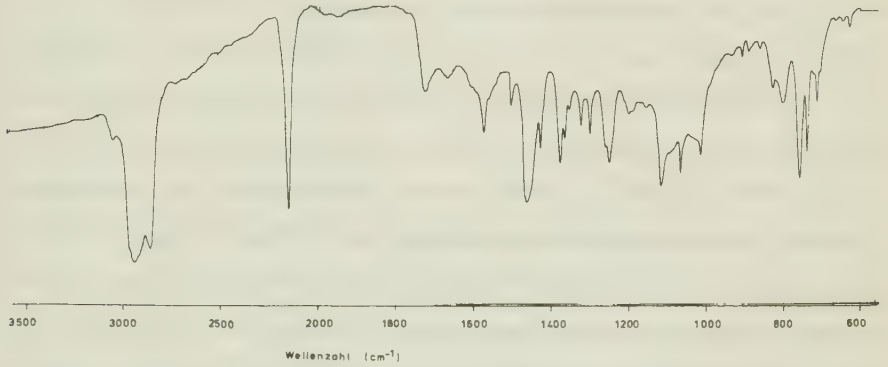


Abb. 26: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPFe(CNchx)_2$ (11c)

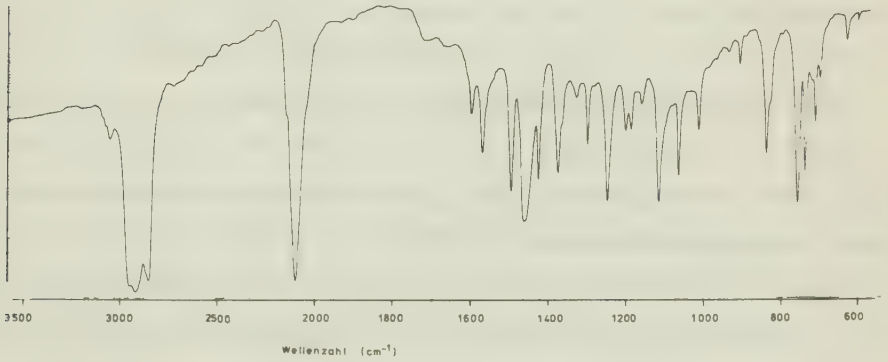


Abb. 27: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPFe(dib)_2$ (11d)

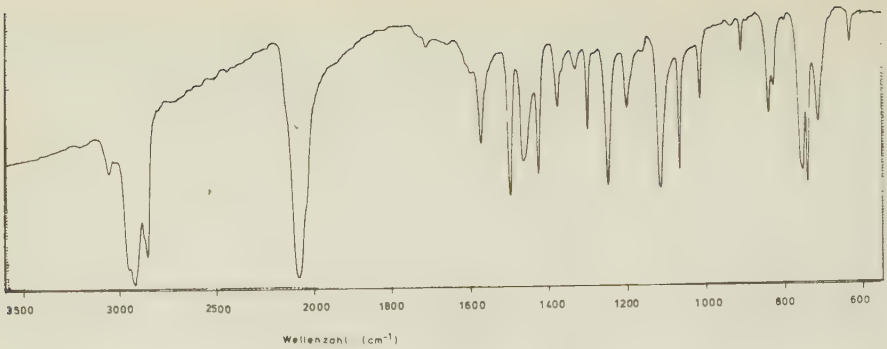


Abb. 28: IR-Spektrum (Nujol) von $[TBPFe(dib)]_n$ (14)

Der Vergleich der CN-Valenzschwingungen der $TBPFe(CNR)_2$-Komplexe 11a-d mit den Daten der freien Liganden (s.Tab. 6) bestätigt die hinsichtlich der π-Akzeptoreigenschaften erwarteten Unterschiede zwischen alkyl- und arylsubstituierten Isocyaniden. Während für 11a und 11c eine geringe Verschiebung der CN-Valenzfrequenz zu niedriger Energie beobachtet wird, sinkt sie bei den aromatischen Bisaddukten 11b und 11d unter den Wert des freien Liganden. Dieses im Vergleich zu den Komplexen 11a und 11c deutlicher ausgeprägte π-Akzeptorverhalten der axialen Liganden kann qualitativ im Sinn einer Delokalisation der durch die Rückbindung vom Metall zum Ligand übertragenen Ladung in die antibindenden Orbitale des Phenylrings erklärt werden[278].

Der Einfluß des Zentralmetalls sowie des Makrozyklus auf das Ausmaß der π-Rückbindung zum axialen Liganden ist aus dem Vergleich mit den ν_{CN}-Werten der 11 analogen Phthalocyaninatoeisen- und -Rutheniumverbindungen (s.Tab. 6) ersichtlich. Bei den vergleichbaren Rutheniumisocyaniden beobachtet man eine um ca. 10 cm^{-1} erhöhte Absorptionsfrequenz der CN-Valenzschwingung, die

auf eine schwächere π-Rückbindung in den Eisenkomplexen hindeutet[256].

Einen entscheidenden Einfluß auf die π-Rückbindung zum Isocyanidliganden hat der ebenfalls um die π-Elektronendichte konkurrierende Makrozyklus. Den Daten aus Tabelle 6 zufolge fungiert TBP im Vergleich zu Pc als schlechterer π-Akzeptor; als Konsequenz ist eine verstärkte Rückbindung zum axialen Liganden zu erwarten, die sich in einer erniedrigten CN-Valenzschwingung wiederspiegelt. Dies ist ein Grund für die - zum Zeitpunkt des Beginn der vorliegenden Arbeit nicht erwarteten - großen Unterschiede im Chemismus der TBPFe- und PcFe-Komplexe.

Die signifikante Verschiebung der CN-Valenzschwingung im Vergleich zum freien Liganden ist beim polymeren $[TBPFe(dib)]_n$ (14) noch ausgeprägter als beim monomeren 11d (s.Tab. 6). Interessanterweise zeigt 11d nur eine schwache Schulter bei 2108 cm^{-1} an der CN-Bande, obwohl man zunächst je eine Absorption für die freie und die koordinierte Isocyanidgruppe erwarten würde. Offensichtlich ist die durch die π-Rückbindung vom Eisen übertragene Ladung über das gesammte π-Elektronensystem des axialen Liganden delokalisiert. In Übereinstimmung mit diesem Modell ist bei Betätigung beider Koordinationsstellen im polymeren 14 ein weiteres Absinken der CN-Frequenz zu erwarten, da nun von zwei Metallzentren π-Elektronendichte auf den Brückenliganden übertragen wird.

Als weitere wichtige Erkenntnis aus den IR-Spektren von 11d und 14 läßt sich anhand von Symmetriebetrachtungen der polymere Charakter von 14 beweisen. Pyrazin und substituierte Benzole gleicher Symmetrie (D_{2h}), wie z.B. das dib, besitzen eine charakteristische, zentrosymmetrische Ringschwingung um 1600 cm^{-1}

(Notation 8_a[282]). Diese Schwingung ist nur IR-erlaubt, wenn die Symmetrie, z.B. durch einzähnige Koordination wie bei 11d, zu C_{2v} erniedrigt wird. Diese Bande tritt beim monomeren TBPFe-$(dib)_2$ (11d) bei 1598 cm^{-1} auf und unterstützt durch ihr Verschwinden beim Übergang zum $[TBPFe(dib)]_n$ (14) dessen polymeren Charakter.

4.1.5.4 FIR-Spektroskopie

Es gibt bislang noch keine veröffentlichten FIR-Daten von TBP-Komplexen; ebenso stehen für andere Porphine und Phthalocyanine sehr wenige Vergleichsdaten zur Verfügung[284]. Die Zuordnung der zahlreichen Banden, insbesondere eine Unterscheidung zwischen Absorptionen, die vom Makrozyklus und solchen, die von den axialen Liganden herrühren, ist nicht möglich. In Tabelle 7 sind die Wellenzahlen einiger ausgewählter Beispiele aufgelistet.

Tabelle 7: FIR-Absorptionen einiger TBP-Komplexe [cm^{-1}]

$TBPH_2$	6	126, 139, 177, 321, 434, 613.
TBPZn	24	139, 164, 213, 264, 330, 437, 493, 626.
TBPFe	9	140, 174, 195, 332, 432, 624.
$TBPFe(py)_2$	10a	164, 172, 241, 334, 440.
$TBPFe(py\text{-}d_5)_2$	10b	161, 175, 261, 314, 328, 395, 433, 529.
$[TBPFe(dib)]_n$	14	142, 173, 254, 280, 306, 377, 430, 514.

4.1.5.5 Thermische Analysen

Die bereits in Kap. 4.1.3 diskutierten thermischen Untersuchungsmethoden sollten für die TBPFe-Isocyanide ebenfalls eine taugliche Charakterisierungsmöglichkeit darstellen. Die TG/DTG/DTA-Experimente erwiesen sich jedoch bei diesem Verbindungstyp als nur beschränkt aussagefähig; die Thermogravimetrie als Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie versagte, da sich die Liganden aufgrund ihrer Thermolabilität nicht unzersetzt und rückstandsfrei absublimieren ließen. Die gemessenen Masseverluste waren in allen Fällen etwa halb so groß wie die berechneten Werte; für unumgesetztes TBPFe liegen keine spektroskopischen Befunde vor.

Man erhält jedoch Aussagen über die thermischen Stabilitäten: Alle TBPFe-Isocyanide dissoziieren im Bereich zwischen 130°C und 250°C. Bei höheren Temperaturen beobachtet man ein leichtes Absinken der Massekurve, das durch teilweises Verdampfen der Zersetzungsprodukte der Liganden verursacht wird.

Die sehr schwachen DTA-Signale, die im Fall der dib-Komplexe 11d und 14 exotherm, bei den restlichen Isocyaniden endotherm sind, beinhalten ebenfalls nicht viel Aussagekraft, da man nur die Summe aus Verdampfungs-, Zersetzungs- und Dissoziationsenthalpie beobachtet. Abbildung 29 zeigt exemplarisch für alle neu dargestellten TBPFe-Isocyanide die TG/DTA von 11a.

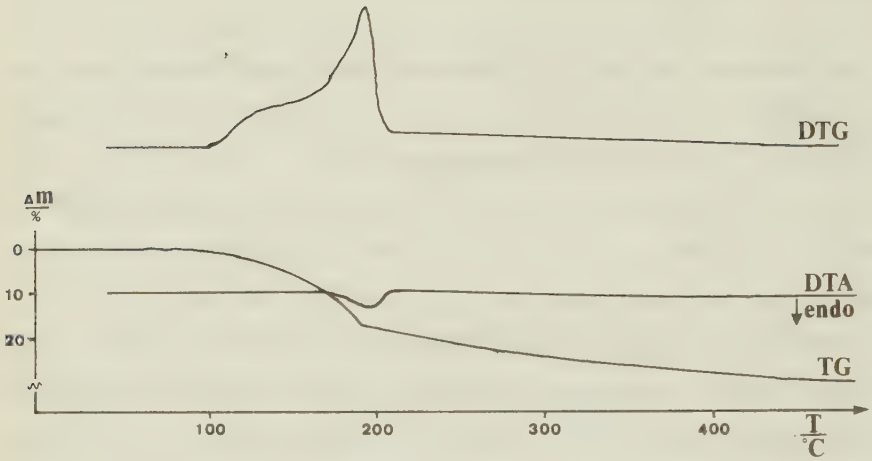


Abb. 29: TG/DTA von $TBPFe(CNtBu)_2$ (11a)

Die thermischen Stabilitäten lassen sich weder aus der Einteilung der Liganden in aliphatische und aromatische Isocyanide noch mit ihrem π-Akzeptorverhalten in Verbindung bringen. Ebenso lassen die unterschiedlichen kinetischen Stablitäten in Lösung keine Rückschlüsse auf die thermischen Stabilitäten zu.

4.1.5.6 UV/VIS-Spektroskpie

Die Elektronenspektroskopie ist die einzige Untersuchungsmethode, die in der Literatur hinsichtlich ihrer theoretischen Grundlagen und deren Korrelation zu experimentellen Befunden sehr ausführlich diskutiert wird. Außerdem hat man interessante

Lumineszenzeigenschaften der Tetrabenzoporphyrine gefunden und eingehend untersucht[193,285,288]. Ausführliche Übersichtsartikel befassen sich mit der Interpretation der Elektronenspektren von P- (2), TAP- (1), Pc- (3) und TBP-Komplexen (4)[285-287].

Metallkomplexe dieser vier Makrozyklen weisen einige interessante Ähnlichkeiten auf, die alle mit Singulett π-π^*-übergängen des heteroaromatischen Systems verknüpft sind[285]. Im allgemeinen zeigen die Spektren dieser Verbindungen eine sogenannte Q-Bande bei 500-714 nm, gefolgt von der stärkeren B- oder Soret-Bande bei 323-400 nm. Bei höherer Energie treten einige schwache π-π^*-Übergänge auf, von denen die bei höchster Enerie N- (330-286 nm) und L-Bande (270-238 nm) genannt werden.

Die Ähnlichkeit der Spektren der Aromaten 1-4 ist zunächst überraschend, bedenkt man ihre großen strukturellen Unterschiede[289]. In theoretischen Arbeiten wurden Modelle zur Interpretation ihrer Elektronenspektren entwickelt, die sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Zunächst wurde in einem sogenannten Vier-Orbital-Modell[290,291] postuliert, daß die B- und Q-Banden durch einen Übergang zwischen kombinierten Konfigurationen der beiden höchsten besetzten (a_{1u}, a_{2u}; s.Abb. 30) und der beiden niedrigsten unbesetzten (e_g) Molekülorbitale hervorgerufen werden. Weitergehende Berechnungen mit der CNDO/S-CI-Methode erklären auch die Lage und die Entstehung der N- und L-Banden, die ebenfalls mit spektroskopischen Daten korrelieren[290].

Die theoretischen Modelle lassen zur Interpretation der UV/VIS-Spektren folgende Aussagen zu:

1. Die an die Pyrroleinheiten kondensierten Benzolringe besitzen nur geringen Einfluß.

2. Die B-Bande hat ihre Ursache hauptsächlich in der Änderung der Elektronendichte an den Brückenatomen.
3. Lage und Form der N- und L-Banden sind wesentlich vom zentralen Metallatom abhängig.
4. Die Anzahl der π-Elektronen der Makrozyklen spielt nur eine untergeordnete Rolle.

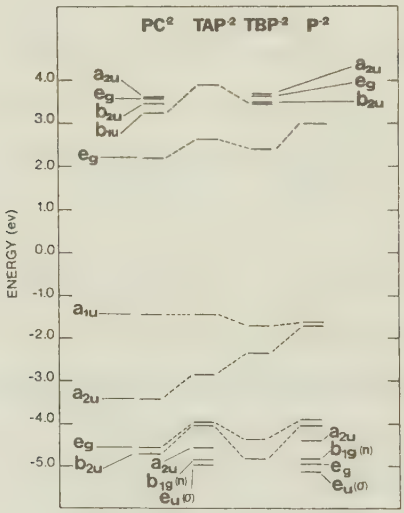


Abb. 30: MO-Schmata und Symmetrien der HOMO's und LUMO's von Pc (3), TAP (1), TBP (4) und P (2). Durch gestrichelte Linien verbundene Orbitale besitzen gleiche Symmetrien.

Die quadratisch planaren Makrozyklen 1-4 zeigen bei der Substitution des Zentralmetalls durch zwei Wasserstoffatome eine Symmetrieerniedrigung von D_{4h} nach D_{2h}, die eine Aufspaltung der Q-Bande im sichtbaren Licht und der B-Bande im nahen UV in vier

Komponenten Q_x, Q_y, B_x und B_y zur Folge hat[287,293]. Erweiterte Hückelrechnungen postulieren, daß B_y die intensivste Bande sein soll. Dies steht im Einklang mit den an $TBPH_2$ gemessenen Daten (s.Abb 31).

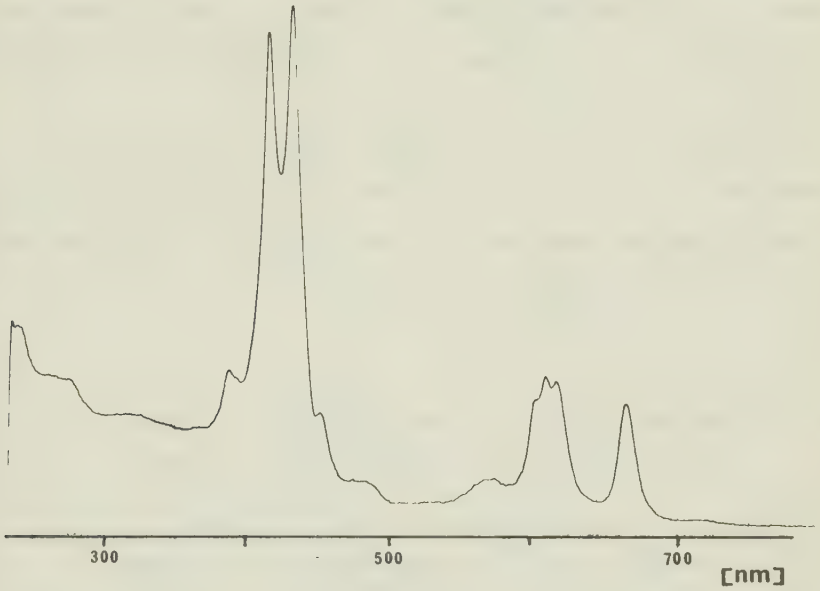


Abb. 31: UV/VIS-Spektrum von $TBPH_2$ (6)

Zur Interpretation der Elektronenspektren löslicher $TBPFeL_2$-Monomerer sind noch keine theoretischen Arbeiten publiziert. Bei entsprechenden Phthalocyaninen wird in gut aufgelösten Spektren eine schwache Absorption bei etwa 450 nm beobachtet, deren Zuordnung zu Metall-Ligand-CT-Übergängen[294] jedoch stark umstritten ist[295-298]. Auch bei hexakoordinierten Eisen(II)porphyrinen mit Pyridin als extraplanarem Liganden wird eine Schulter bei 470 nm diesen Fe-L-CT-Übergängen zugeordnet[299]. Bei

$[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$ sind die stärksten Absorptionen einem Fe-L-CT-Übergang zuzuordnen; dabei ist eine starke Verschiebung zu längeren Wellenlängen mit einem Intensitätsanstieg von L = Pyridin (362 nm, ε = 3715) über Pyrazin (452 nm, ε = 5012) N-methylpyrazinium (655 nm, ε = 12022) zu verzeichnen[300].

Obwohl die Intensitäten dieser CT-Banden bei den TBP-Komplexen weit geringer sind, läßt sich hier ein analoger Trend feststellen (s.Tab. 8 und Abb. 32).

Die Spektren von $TBPFe(py)_2$ (10a) und $TBPFe(pdz)_2$ (13) (s.u.) stimmen mit den Literaturdaten überein[353]. Für die Isocyanide 11 kann eine Zuordnung der CT-Banden mangels Vergleichsdaten nicht vorgenommen werden.

Tabelle 8: UV/VIS-Spektren von Tetrabenzoporphyrinen
(Ch = Chinolin, sh = Schulter)

TBPZn	24	py	410, 432, 460, 582, 628.
$TBPH_2$	6	Ch	385 sh, 428, 438, 455 sh, 575, 610, 619, 666.
$TBPFe(py)_2$	10a	py	386, 418, 426, 550, 596.
$TBPFe(pyz)_2$	12	$CHCl_3$	370, 395, 420, 508, 595.
$TBPFe(pdz)_2$	13	$CHCl_3$	327, 425, 495, 626, 678.
$TBPFe(CNtBu)_2$	11a	$CHCl_3$	416, 430, 625, 675.
$TBPFe(CNPh)_2$	11b	$CHCl_3$	345, 427, 616.
$TBPFe(CNchx)_2$	11c	$CHCl_3$	410 sh, 425, 580 sh, 625, 675.
$TBPFe(dib)_2$	11d	$CHCl_3$	300, 425, 616.

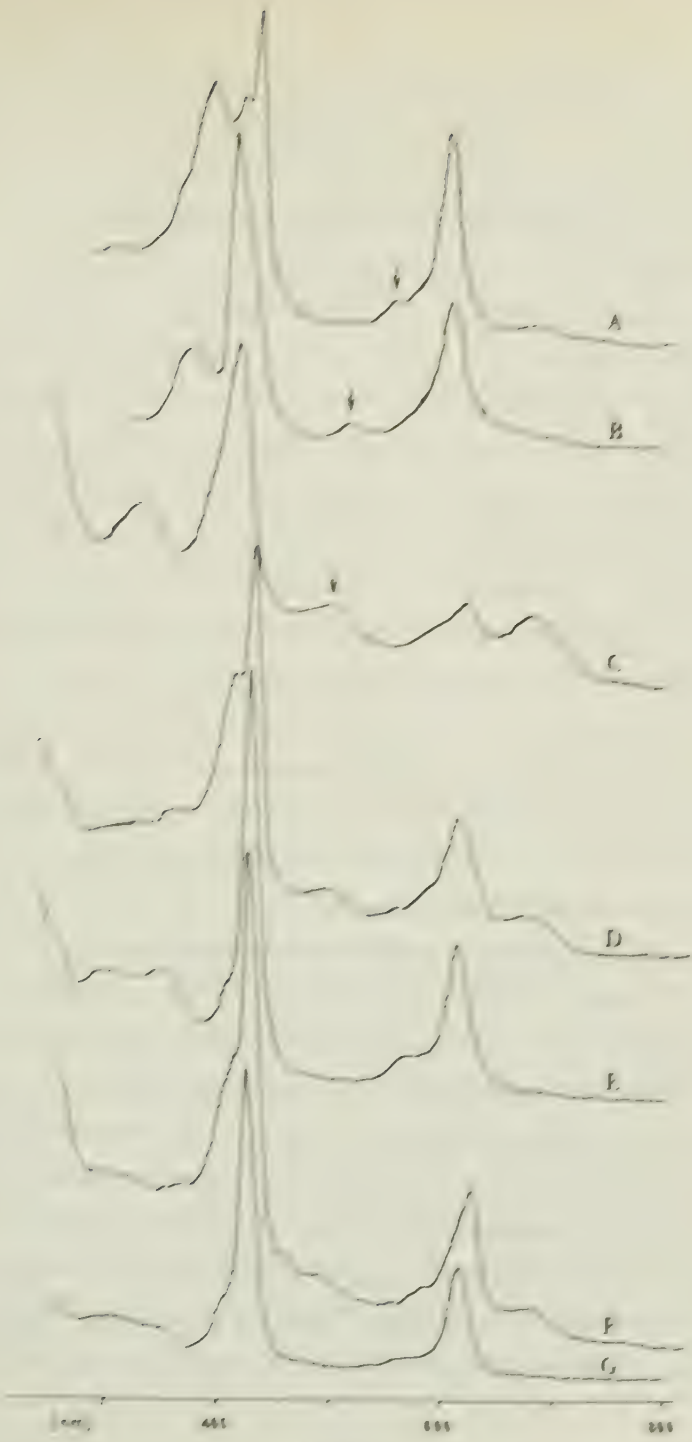

A
B
C
D
E
F
G

Abb. 32 (vorige Seite):
UV/VIS-Spektren ($CHCl_3$) von Tetrabenzoporphyrinen:
A: $TBPFe(py)_2$ (Lösungsmittel = py), B: $TBPFe(pyz)_2$,
C: $TBPFe(pdz)_2$, D: $TBPFe(CNtBu)_2$, E: $TBPFe(CNPh)_2$,
F: $TBPFe(CNchx)_2$, G: $TBPFe(dib)_2$
Die Pfeile kennzeichnen die M-L-CT-Übergänge.

4.1.5.7 Massenspektroskopie

Bei massenspektroskopischen Untersuchungen aller neu dargestellten hexakoordinierten TBPFe-Komplexe mit axialen Liganden lassen sich in keinem Fall die Molekülionen $[TBPFeL_2]^+$ bzw. beim polymeren 15 das Fragment einer Monomereinheit $[TBPFe(dib)]^+$ detektieren, da im geheizten Einlaßsystem die Liganden bereits abgespalten werden. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Tetrabenzoporphyrine sind zur Erzeugung des für die Aufnahme eines Spektrums erforderlichen Dampfdrucks bei direktem Probeneinlaß Temperaturen von 200 bis 350°C erforderlich, sodaß vor der Verdampfung Dissoziation eintritt.

Auch mit der schonenden Felddesorptionsmethode, deren Anwendung auf lösliche Systeme beschränkt ist, konnte jeweils nur der dem ligandenfreien Metallmakrozyklus entsprechende Peak $[TBPFe]^+$ (m/e = 564) beobachtet werden. In allen Fällen enthält das MS einige zusätzliche Peaks, die nicht mit definierten Fragmenten des Makrozyklus erklärt werden können. Mit etwa halber Intensität des Rumpffragmentes treten jeweils bei m/e = 282 die relativ stabilen doppelt geladenen $[TBPFe]^{2+}$-Ionen auf. Im Bereich niedriger m/e Werte erscheinen die Signale der jeweils abgespaltenen Liganden und ihrer Bruchstücke.

4.1.6 Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Stickstoffdonorliganden

4.1.6.1 Umsetzungen von Tetrabenzporphyrinatoeisen(II) mit Pyrazin

Pyrazin (pyz) besitzt ebenso wie dib zwei potentielle Koordinationsstellen und kann in Koordinationsverbindungen einzähnig und damit terminal oder zweizähnig und demzufolge überbrückend gebunden werden. Es sollte demnach möglich sein, analog den Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen $PcFe(pyz)_2$ und $[PcFe(pyz)]_n$[158,301] die entsprechenden TBP-Addukte $TBPFe(pyz)_2$ (12) und $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) zu erhalten (s.Abb 9), wobei man jedoch die Enstehung einer pentakoordinierten Spezies nicht von vorne herein völlig ausschließen darf. So ist z.B. bekannt, daß das PcCo-pyz 1:1 Addukt sowohl als einzähnig pentakoordiniertes, als auch als zweizähnig polymer verbrücktes Isomeres vorliegen kann[249]. Bei Eisen(II)phthalocyaninen und -porphyrinen ist Pentakoordination als extreme Ausnahme aufgrund ungünstiger elektronischer und sterischer Verhältnisse nur bei den Komplexen TPPFe(NO)[302] und TPPFe(2-Methylimidazol)[303] bekannt.

Die Darstellung des monomeren 12 wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Nach den Erfahrungen mit den Bispyridin- und den Bisisocyanidkomplexen war es das naheliegendste, zunächst TBPFe 9 in einer Schmelze des Liganden umzusetzen. Wie IR-Spektren und TG/DTA-Messungen ergaben, erhält man identische Produkte, wenn man anstelle von 9 $TBPFe(py)_2$ (10a) verwendet; dieser Ligandenaustausch ist demnach kinetisch kontrolliert und läßt sich analog den TPP-Komplexen anhand der folgenden zwei Gleichgewichts-

beziehungen[304] beschreiben:

$$TBPFeL_2 \underset{k_1}{\rightleftharpoons} TBPFeL + L$$

$$TBPFeL \underset{k_2}{\rightleftharpoons} TBPFe + L$$

$$k_2 > k_1$$

Führt man die Reaktion in Chloroform als Lösungsmittel mit einem mindestens 20-fachen Überschuß an Pyrazin durch, so sieht man unter Rückflußbedingungen nach kurzer Zeit an der intensiven Grünfärbung des Reaktionsgemisches, daß TBPFe (9) als Pyrazin-Addukt in Lösung geht. Eine Variation der Reaktionszeiten zwischen 1o min und 3 d ergab eine optimale Umsetzungsdauer von 20 h. Durch Einengen der Lösung wird das gleiche Produkt isoliert wie bei der "trockenen" Methode. Desweiteren wurde versucht, die Reaktionszeit zu verkürzen, indem die Umsetzung in siedendem Chlorbenzol durchgeführt wurde, jedoch wurden dabei nur unsaubere Produkte mit einem Chlorgehalt zwischen 1 und 6% isoliert.

Verwendet man anstelle des gereinigten 9 das rohe TBPFe, so erhält man ohne Flashchromatogaphie des Ausgangsproduktes ebenfalls $TBPFe(pyz)_2$ (12), dessen Reinheit sich spektroskopisch nicht von den auf andere Weisen dargestellten Produkten unterscheidet. 12 ist ein leuchtend violettes, luftstabiles Pulver, das in Alkoholen und Petrolether unlöslich ist. In Chloroform erfolgt eine teilweise Abspaltung der Liganden.

$[PcFe(pyz)]_n$ erhält man durch Umsetzung von PcFe mit einem 10%-igen Überschuß von pyz in Chlorbenzol oder durch Abspaltung eines Liganden in Lösung[301]. Führt man die analogen Reaktionen

zur Darstellung von $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) durch, so erhält man quantitativ das Ausgangsprodukt TBPFe (9). Erhitzt man jedoch 9 in Aceton mit einem 10-fachen Überschuß an pyz, so beginnt sich das zunächst tiefgrüne Reaktionsgemisch nach einigen Tagen wieder aufzuhellen. Der daraus isolierte dunkelblaue Feststoff unterscheidet sich IR-spektroskopisch von 9 und 12; er ist luftstabil und in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die beiden neu dargestellten Pyrazinaddukte wurden durch IR-Spektroskopie, Elementaranalysen und TG/DTA-Experimente charakterisiert. Das UV/VIS-Spektrum von $TBPFe(pyz)_2$ (12) wurde bereits in Kap. 4.1.5.6 besprochen. NMR-Messungen an 12 sind wegen der kinetischen Labilität der Komplexe in Lösung nicht möglich.

4.1.6.2 IR-Spektroskopie

Wie schon in Kap. 4.1.5.3 diskutiert, ist die IR-Spektroskopie die Methode der Wahl zur Untersuchung von einzähnig und zweizähnig koordinierten Pyrazinen. Eine 1971 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des $[Co(pyz)_2Cl_2]_n$ [309] und später veröffentlichte Kristallstrukturdaten anderer Pyrazin-Verbindungen in Korrelation zu den jeweiligen IR-Spektren (s.Tab. 9) beweisen die Gültigkeit der Monomerbande um 1600 cm^{-1} bezüglich einzähnig koordiniertem Pyrazin. Die Abwesenheit dieser Bande ist nach den vorliegenden Kristallstrukturen in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein von verbrückendem Pyrazin in polymeren Verbindungen.

Tabelle 9: Publizierte Strukturen und IR-Daten von Verbindungen mit endständigem oder verbrückendem Pyrazin[315)]

Verbindung	Kristall-struktur	IR-Daten	$\nu_{(pyz)}$ ~1600cm^{-1}	Literatur
$[Ag(pyz)NO_3]_n$	+	+	-	305,306
$[Hg_2(pyz)(NO_3)_2]_n$	+	+		307
$[Co(pyz)_2Cl_2]_n$	+	+	-	308,309
$[Co(pyz)_2X_2]_n$; X=Br,I		+	-	308
$[Co(dmgH)_2(pyz)_2]$	+	+	-	310
$K_2[Ir(pyz)Cl_5]$	+	+	+	311
$[Ir(pyz)_nCl_{6-n}]X_{3-n}$; X=Na,K,Cl		+	+	312
$[Ru(NH_3)_5(pyz)](BF_4)_2$	+			313
$Pt(pyz)_2X_2$; X=Cl,Br,I,NO_2		+	+	314
$PcFe(pyz)_2$	-	+	+	315
$[PcFe(pyz)]_n$	-	+	-	315
$PcRu(pyz)_2$	-	+	+	256
$[PcRu(pyz)]_n$	-	+	-	256
PcCo(pyz)	-	+	+	315
$PcCo(pyz)_2$	-	+	+	315
$[PcCo(pyz)]_n$	-	+	-	315
[Fetaa(pyz)]$_n$	-	+	-	316

Die in Tabelle 9 aufgeführten IR-Daten im Bereich um 1600 cm^{-1} stimmen gut mit Beobachtungen in den Spektren von $TBPFe(pyz)_2$ (12) und $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) überein (s.Abb. 33). Während im Spektrum von 12 eine starke Monomer-Bande bei 1580 cm^{-1} zu sehen ist, zeigt 15 nur eine intensitätsschwache Schulter bei 1585

cm^{-1}. Weitere Banden, die aus den selben Symmetrieüberlegungen für eine einzähnige Pyrazin Koordination bei 26 sprechen[317], bei 1210 und 705 cm^{-1}, sind in 27 ebenfalls nicht mehr zu beobachten. Diese Banden werden der δ-C-H-Schwingung (ν_{9a}) bzw. der Ringdeformationsschwingung (ν_{9b}) zugeordnet[317], die infolge der C_{2v}-Symmetrie des einzähnigen Pyrazins IR-erlaubt, im zweizähnig koordinierten Pyrazin (D_{2h}-Symmetrie) jedoch IR-inaktiv sind[312,317]. Dasselbe Monomer-Polymer-Verhalten in den IR-Spektren zeigen die kürzlich synthetisierten $PcM(pyz)_2$ und $[PcM(pyz)]_n$ mit M = Fe[315], Co[315] und Ru[256].

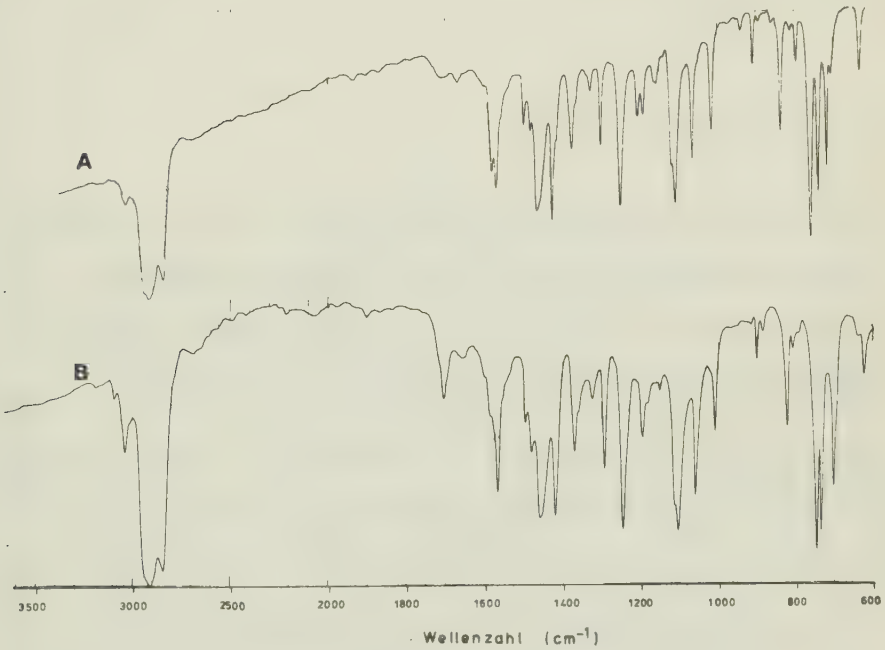


Abb. 33: IR-Spektren (Nujol) A: von $TBPFe(pyz)_2$ (12)
B: von $[TBPFe(pyz)]_n$ (15)

Eine Absorption um 800 cm^{-1} ist sowohl in 12, das endständiges Pyrazin enthält, als auch in 15 mit verbrückendem Pyrazin zu sehen. Diese ν-C-H-Schwingung (ν_{11}), deren Frequenz als Maß für die Stärke der Metall-Pyrazin-Bindung angesehen wird[310], verschiebt sich von 790 cm^{-1} im freien Pyrazin über 795 cm^{-1} in $TBPFe(pyz)_2$ (12) nach 805 cm^{-1} in $[TBPFe(pyz)]_n$ (15). Die Energien dieser Absorptionen sind etwas geringer als in den analogen PcFe-Verbindungen[259] (803 bzw. 806 cm^{-1}), was auf eine geringere Stabilität der TBPFe-Pyrazin-Addukte hindeutet. Diese Interpretation der IR-Daten hat jedoch nur orientierenden Charakter, da sie sich auf am Rande der Meßgenauigkeit des IR-Gerätes erhaltene Werte stützt.

4.1.6.3 Thermische Analysen

Nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie sind $TBPFe(pyz)_2$ (12) und $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) bis 110°C stabil und beginnen bei Temperatursteigerung anfangs sehr langsam Pyrazin abzuspalten (s.Abb. 34). Bei 15 liegt das Maximum der Abspaltung bei 300°C und ihr Ende bei 306°C. 12 zeigt zwei Abspaltungsstufen mit Maxima bei 244 und 302°C, die bei 275 bzw. 309° C beendet sind. Alle Dissoziationen haben ein endothermes DTA-Signal. Bei der Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses TBPFe : pyz erwartet man bei $TBPFe(pyz)_2$ in der TG einen Gewichtsverlust von 2 x 11,05% und bei $[TBPFe(pyz)]_2$ (15) 12,4% durch Abspaltung der axialen Liganden. Der Rückstand der Messungen bis ca. 500°C besteht laut IR-Spektrum aus TBPFe (9). Durch TG-Messungen, die unter gleichen Bedingungen an den analogen Systemen $PcM(pyz)_2$

bzw. $[PcM(pyz)]_n$ mit M = Co[315], Fe,[315], Ru[256] durchgeführt wurden, ist bekannt, daß Pyrazin rückstandsfrei absublimiert. Bei 12 muß man feststellen, daß die zweite Abspaltungsstufe nur etwa den halben Betrag des berechneten Wertes erreicht. Desgleichen erreicht die TG-Stufe bei 15 nur ca. 2/3 des berechneten Wertes. Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß sowohl $TBPFe(pyz)_2$ (12) als auch $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) nicht als reine Substanz vorliegen, sondern noch Anteile von TBPFe enthalten. Anhand der IR-Spektren kann diese Verunreinigung durch Ausgangsprodukt nicht erkannt werden, jedoch zeigen auch die Elementaranalysen, daß 12 und 15 weniger Pyrazin als erwartet enthalten (s.Tabelle 10).

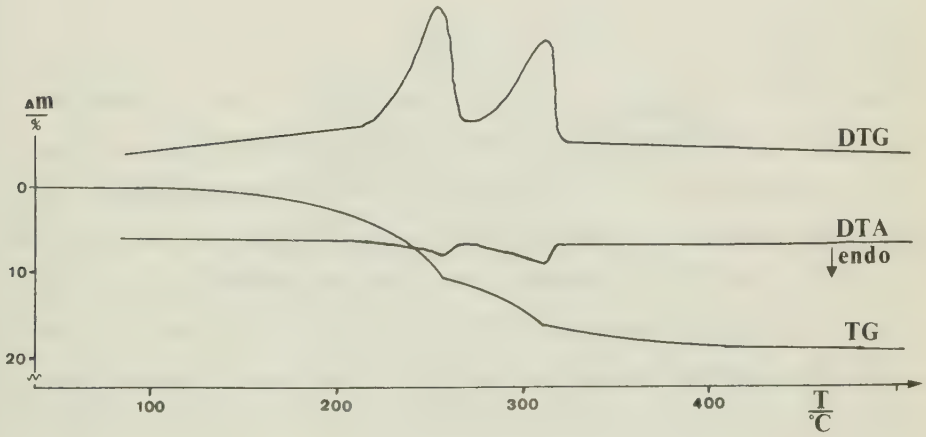


Abb. 34: Simultane TG/DTA-Messung von $TBPFe(pyz)_2$ (12) unter Stickstoff (20ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C.

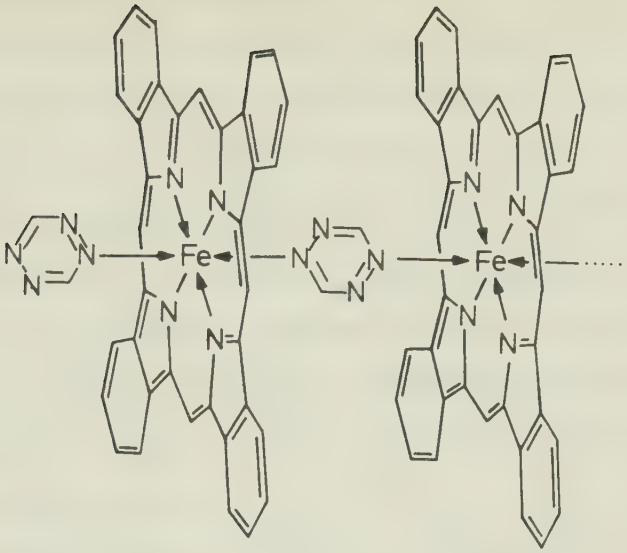
Tabelle 10: Elementaranalysen von 12 und 15 im Vergleich mit der Ausgangsverbindung TBPFe (9).

		C	H	N
TBPFe	ber.	76,61	3,57	9,91
$[TBPFe(pyz)]_n$	ber.	74,54	3,89	13,04
$TBPFe(pyz)_2$	ber.	72,93	3,89	15,47
12	gef.	72,49	3,75	12,05
15	gef.	74,51	3,85	12,10

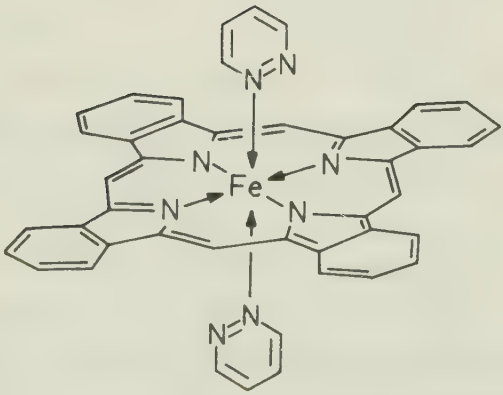
4.1.6.4 Umsetzungen von Tetrabenzporphyrinatoeisen(II) mit Pyridazin und s-Tetrazin

Pyridazin (pdz) kann aus sterischen Gründen, obwohl es zwei koordinationsfähige Stickstoffatome besitzt, nicht als zweizähniger Brückenligand wie das pyz fungieren. Es war daher interessant festzustellen, ob es sich , nicht dem Beispiel des pyz folgend, bei der Umsetzung mit TBPFe (9) wie z.B. das Pyridin zu einem stöchiometrisch einheitlichen Monomeren $TBPFe(pdz)_2$ (13) umsetzt. Als weiterer koordinationsfähiger Aminligand mit der Möglichkeit durch zweizähnige Überbrückung ein polymeres TBPFe-System darzustellen, bot sich 1,2,4,5-Tetrazin (tz), auch symmetrisches Tetrazin (s-Tetrazin) genannt, an.

Die Synthese von $[TBPFe(tz)]_n$ (16) ist von besonderem Interesse, da die analoge Phthalocyaninatoverbindung im undotierten Zustand eine hohe elektrische Leitfähigkeit von 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ aufweist[318]. Eine Erklärung für dieses Phänomen steht zur Zeit



16



13

noch aus, und es wäre gut zu wissen, ob eine Variation des Makrozyklus diese hohe Leitfähigkeit beeinträchtigen würde.

s-Tetrazin erhält man durch schrittweise Synthese beginnend mit einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von zwei Molekülen Diazo-

essigsäureethylester in Natronlauge und führt über die Oxidation der 1,2-Dihydro-s-tetrazin-3,6-dicarbonsäure, die dann thermisch zu tz decarboxyliert wird. Wiberg[319], der diesen Reaktionsweg optimiert hat, gibt als Gesamtausbeute 24% an.

Bei der Synthese des in der vorliegenden Arbeit verwendeten tz wurden die von Wiberg beschriebenen Reaktionsbedingungen exakt eingehalten, aber trotzdem konnte tz nur in einer maximalen Ausbeute von 7,8% erhalten werden. Das dargestellte tz muß sofort weiter umgesetzt werden, da es auch in einem Schlenkrohr unter Luft- und Lichtabschluß nicht längere Zeit haltbar ist.

Die Umsetzung von TBPFe (9) mit tz ist nicht wie bei den bisher besprochenen Liganden nach der "trockenen Methode" in der Schmelze des Liganden möglich, da tz unter diesen Bedingungen zu Explosionen von großer Zerstörungskraft neigt[250]. Somit verbleibt als einzige Möglichkeit nur, die Reaktion in Lösung durchzuführen. Dabei zeigt sich, daß tz als Ligand kinetisch zu labil ist, um sich mit 9 zu stabilem 16 umzusetzen. Die Reaktionsbedingungen wurden hinsichtlich der Reaktionsdauer zwischen 5 min und 30 d und der Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt der verwendeten Lösungsmittel (Aceton, Chloroform und Chlorbenzol) variiert. Es bildete sich nach kurzer Zeit bei allen Versuchen eine tiefgrüne Lösung (9 ist unlöslich), die auf die Entstehung eines Tetrazinadduktes hindeutet, jedoch konnte auch bei Ausfällungsversuchen mit Petrolether nur die Ausgangsverbindung 9 quantitativ isoliert werden.

Umsetzungsversuche von pdz mit 9 in Lösung führten zum gleichen Ergebnis wie tz. Da hier aber die Möglichkeit besteht, 9 im reinen, flüssigen Liganden zur Reaktion zu bringen, konnte $TBPFe(pdz)_2$ 13 in Substanz isoliert werden. 9 wurde dazu 1 d bei

Raumtemperatur im überschüssigen pdz gerührt und überstand sogar eine Filtration über Aluminiumoxid unter Zusatz von wenig Chloroform. Die Stabilität in Lösung reichte jedoch nicht für die Aufnahme eines NMR-Spektrums.

Die Charakterisierung von 13 erfolgte durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und TG/DTA-Messung. 13 verliert beim kontinuierlichen Erhitzen unter Stickstoff (2 K/min) zwischen 91 und 177°C 22,0% seiner Masse in einer Stufe. Dies entspricht dem berechneten Verlust (22,1%) von zwei Molekülen pdz. Die Abspaltung ist endotherm, was darauf hindeutet, daß der Ligand unzersetzt absublimiert.

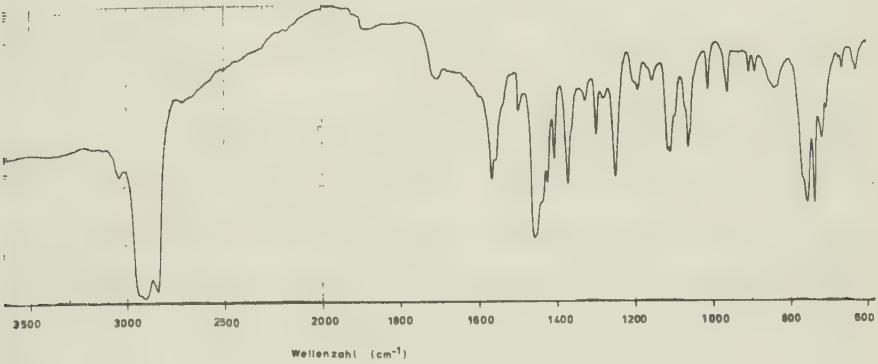


Abb. 35: IR-Spektrum (Nujol) von $TBPFe(pdz)_2$ (13)

Das IR-Spektrum von 13 (s.Abb. 35) ist deutlich bandenreicher als das der Ausgangsverbindung 9. Die ursprünglichen Banden des Makrozyklus werden zum Teil verschoben, sodaß man durch Übereinanderprojezieren der Spektren von 9 und 13 auf dem Leuchttisch die Anwesenheit der Ausgangsverbindung in 13 ausschließen kann. Durch die Bandenverschiebung ist es jedoch nicht möglich zuzuordnen, welche Absorptionen vom TBP und welche vom pdz stammen.

4.2 Versuche zur Darstellung von Tetrabenzoporphyrinato-eisen(III)-Verbindungen

Bis heute sind, im Gegensatz zu PcFe- oder TPPFe-Verbindungen, noch keine $TBPFe^{III}$-Komplexe charakterisiert worden. Sie wären höchst interessant im Hinblick auf die Synthese eines polymeren Tetrabenzoporphyrins $[TBPFe^{III}(CN)]_n$ mit dem Cyanidanion als einfach geladenem zweizähnigem Brückenliganden, mit je einer kovalenten und einer koordinativen Bindung zum zentralen Eisen. Es gibt allerdings zwei Publikationen, in denen von der Synthese eines $TBPFe^{III}Cl$ (26) berichtet wird. Kobayashi erhält 26 durch Reaktion von $TBPH_2$ (6) mit $FeCl_2$ in siedendem DMF und charakterisiert sein Produkt durch Elementaranalyse, UV-, MCD-, und ESR-Spektrum[320].

Khaidarov und Borodkin führen unabhängig davon dieselbe Reaktion mit $FeCl_3$-Hydrat durch; ihre Charakterisierung beschränkt sich auf ein UV-Spektrum in Pyridin (es wird nur die Lage der Banden angegeben: 433, 557, 602 nm) und eine Elementaranalyse[321]. Wiederholte sorgfältige Reproduktionsversuche dieser Literaturvorschriften ergaben in geringen Ausbeuten TBPFe, das teilweise ringchloriert oder als HCl-Addukt entstand. Die Elementaranalysen zeigen nicht reproduzierbar je nach Ansatz 4,0-9,0% Cl (berechneter Wert für 26: 5,91% Cl). Werden diese Produkte mit Pyridin flashchromatographiert, so erhält man eine Substanz, deren UV- und IR-Spektren mit dem von 9 identisch sind; sie enthält jedoch laut Elementaranalyse noch 1,0-3,0% Cl.

Zusätzlich zu den Literaturvorschriften wurden auch solche Methoden zur Darstellung einer TBPFe(III)-Spezies versucht, die bei Synthesen von PcFe(III)-Komplexen bereits erfolgreich waren:

$PcFe^{III}Cl$ erhält man aus PcFe in siedender Salzsäure[322], $Pc^{(1-)}Fe^{III}Cl_2$ aus PcFe und $SOCl_2$ in Nitrobenzol[323], $(PcFe)_2O$ aus PcFe mit Luft in DMF[324], $[PcFe(CN)]_n$ aus PcFe oder PcFeCl mit KCN und Luftsauerstoff in Wasser[250].

In Tabelle 11 sind die Versuche zur Darstellung von $TBPFe^{III}$-Komplexen zusammengestellt.

Tabelle 11: Versuche zur Darstellung von $TBPFe^{III}$-Komplexen aus TBPFe 9; * = im Überschuß

Oxidationsmittel, Reaktionspartner	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
$SOCl_2$	Nitrobenzol	N_2, 2 h, 70°C, Fällung mit PE
O_2, HCl	konz. HCl	100°C, a) 1 h, b) 24 h
O_2, KCN *	a) Wasser	Rückfluß 3 d
O_2, NaCN *	b) Aceton	Rückluß 3 d
O_2	DMF	Rückfluß 3 d

Die Versuche zur Darstellung von $TBPFe^{III}Cl$ (26) mit $SOCl_2$ und konz. Salzsäure führten zu Gemischen aus unumgesetztem TBPFe (9) und Produkten wie bei den Reaktionen von $TBPH_2$ (6) mit Eisenchloriden. Die Umsetzungen mit KCN ergaben quantitativ das Ausgangsprodukt 9. Beim Sauerstoffeinleiten in eine Lösung von 9 in

DMF erhält man nicht das erwartete μ-Oxo-Dimer $(TBPFe)_2O$, sondern ebenfalls das durch Zersetzungsprodukte verunreinigte Edukt 9. Nach dem unerwarteten Ergebnis, daß TBPFe offensichtlich oxidationsstabiler als PcFe und TBPFe ist, wurden die Versuche abgebrochen.

4.3 Substituierte Tetrabenzoporphyrine

4.3.1 Vorbemerkung

Bei den bisher beschriebenen Umsetzungen von TBPFe (9) stellte sich heraus, daß analoge PcFe- und TBPFe-Komplexe trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit sehr große Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Zur Untersuchung der Frage, wie sich die elektronischen Verhältnisse des TBP-Gerüstes über die Elektronendichte des zentralen Eisens auf das Komplexierungsverhalten axialer Liganden auswirkt, erschien es sinnvoll, den Makrozyklus peripher mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten zu versehen.

Als ziehende Gruppen wurden zwei Chloratome je Isoindoleinheit gewählt, da die Ausgangsverbindung leicht zugänglich ist. Als elektronenreicheres Tetrabenzoporphyrin sollte ein alkylsubstituiertes TBP-Derivat verwendet werden. Als solches könnte das schon bekannte Oktamethyltetrabenzoporphyrin dienen, jedoch wird von den entsprechenden Eisenderivaten berichtet, daß sie oxidationsempfindlich sind[215].

Des weiteren sollte mit der Einführung von Substituenten ein

zweiter wichtiger Effekt erzielt werden: Von peripher, mit vier t-Butylresten substituierten Phthalocyaninen des Typs $[R_4PcMX]_n$ ($X = C_2^{2-}$, O^{2-}) mit Metallen der vierten Hauptgruppe ist bekannt, daß sie sich, trotz ihrer polymeren Struktur, gut in organischen Lösungsmitteln lösen[330-334]. Die analog substituierten Phthalocyaninatoübergangsmetallkomplexe TPcM (M = Co, Fe[208], Ru[256]) sind ebenfalls gut löslich, jedoch zeichnet sich besonders die Eisenverbindung auch durch eine Oxidationsanfälligkeit aus[208].

Da schon die peripher nicht substituierten $PcFeL_2$-Derivate im Unterschied zu den entsprechenden $TBPFeL_2$-Komplexen in Lösung oxidationsempfindlich sind, kann vermutet werden, daß auch $TTBPFeL_2$-Verbindungen in Lösung eine höhere Oxidationsstabilität aufweisen als das TPcFe-System.

Wenn es gelingt, Tetrabenzoporphyrine auch in nicht koordinierenden Lösungsmitteln, bzw. Polymere vom Typ $[TBPFeL]_n$ überhaupt, in Lösung zu bringen, wäre eine eingehendere Charakterisierung (NMR, Molekulargewichtsbestimmung, etc.) möglich, zumal von den entsprechenden Phthalocyaninen schon analytische Daten vorliegen.

2,7,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrine (TTBP) und 2,3,7,8,16,17,23,24-Oktachlortetrabenzoporphyrine (OCTBP) sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Es sollte daher geprüft werden, ob diese Verbindungen prinzipiell zugänglich sind.

Eine elektrophile aromatische Substitution am vorgebildeten Makrozyklus erschien von vorne herein ungeeignet, da sie zu uneinheitlichen Produkten führen würde. Demnach muß man zur Synthese peripher substituierter Tetrabenzoporphyrine entsprechend substituierte Derivate der in Schema 2 aufgeführten Aus-

gangsverbindungen verwenden.

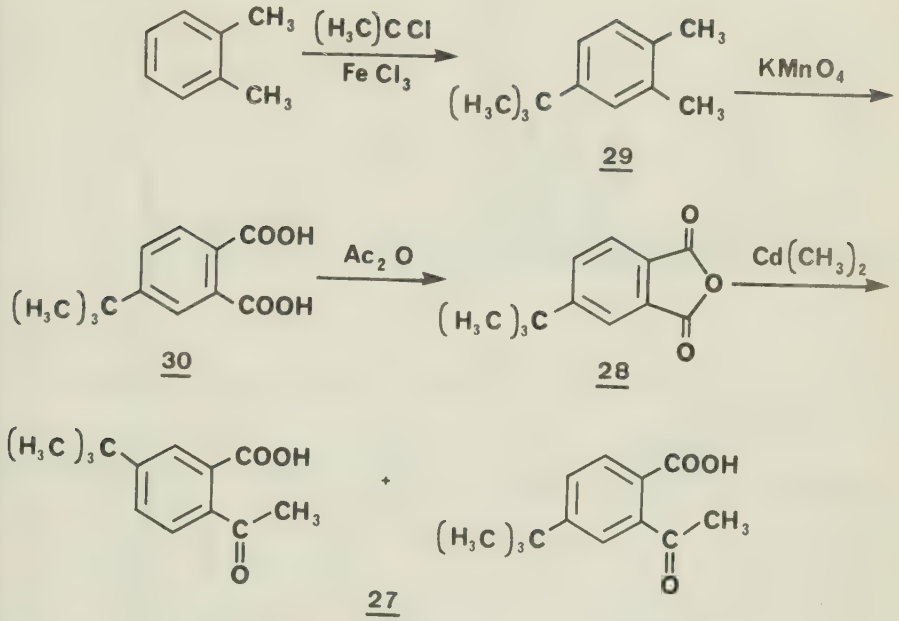
4.3.2 Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinato-eisen(II)-System

Aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit wurde als Ausgangsverbindung zum TTBP-System 4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27) gewählt. 27 läßt sich leicht analog der unsubstituierten o-Acetylbenzoesäure (23)[327] aus dem entsprechenden Anhydrid (28)[328] darstellen (s.Schema 8). Lediglich die Aufarbeitung muß wegen der unterschiedlichen Löslichkeiten von 23 und 27 modifiziert werden. Die Darstellung von 28 ist bereits bekannt[328,329] (s.Schema 8): o-Xylol wird durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit t-Butylchlorid in 1,2-Dimethyl-4-t-butylbenzol (29) überführt, das mit $KMnO_4$ in Pyridin/Wasser zur 4-t-Butylphthalsäure (30) reagiert. 28 erhält man in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von 30 in überschüssigem Acetanhydrid und nachfolgender Destillation.

28 reagiert in guten Ausbeuten mit Dimethylcadmium zum gewünschten 27, das, durch Kugelrohrdestillation gereinigt, als hellgelbe klebrige Masse anfällt. Das Produkt läßt sich aus Petrolether oder Toluol umlösen, jedoch ist es nicht gelungen, 27 zur Kristallisation zu bringen. Dies liegt wohl daran, daß 27 als Isomerengemisch vorliegt: Die Ringöffnung des Anhydrids (28) kann nahezu gleichberechtigt nach zwei Seiten erfolgen, so daß ein Gemisch aus 4- und 5-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27) entsteht. 27 wurde mittels IR- (s.Abb. 36) und ^{1}H-NMR-Spektrum (s.Abb. 37), Massenspektrum (s.Abb. 38) und Elementaranalyse

identifiziert.

Schema 8:



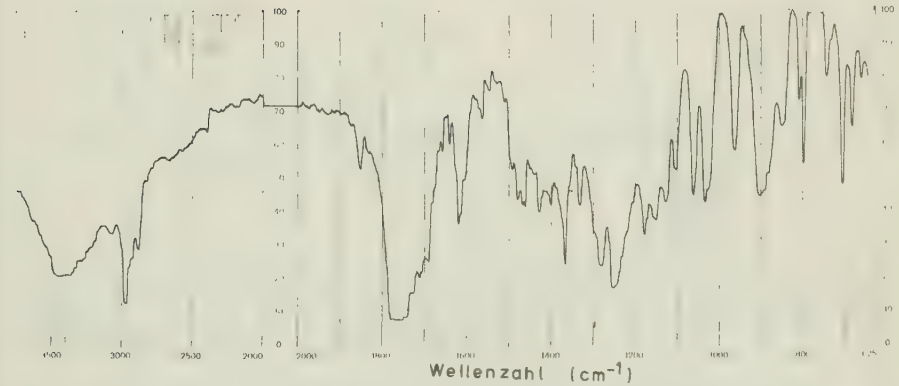


Abb. 36: IR-Spektrum (KBr) von 4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27)

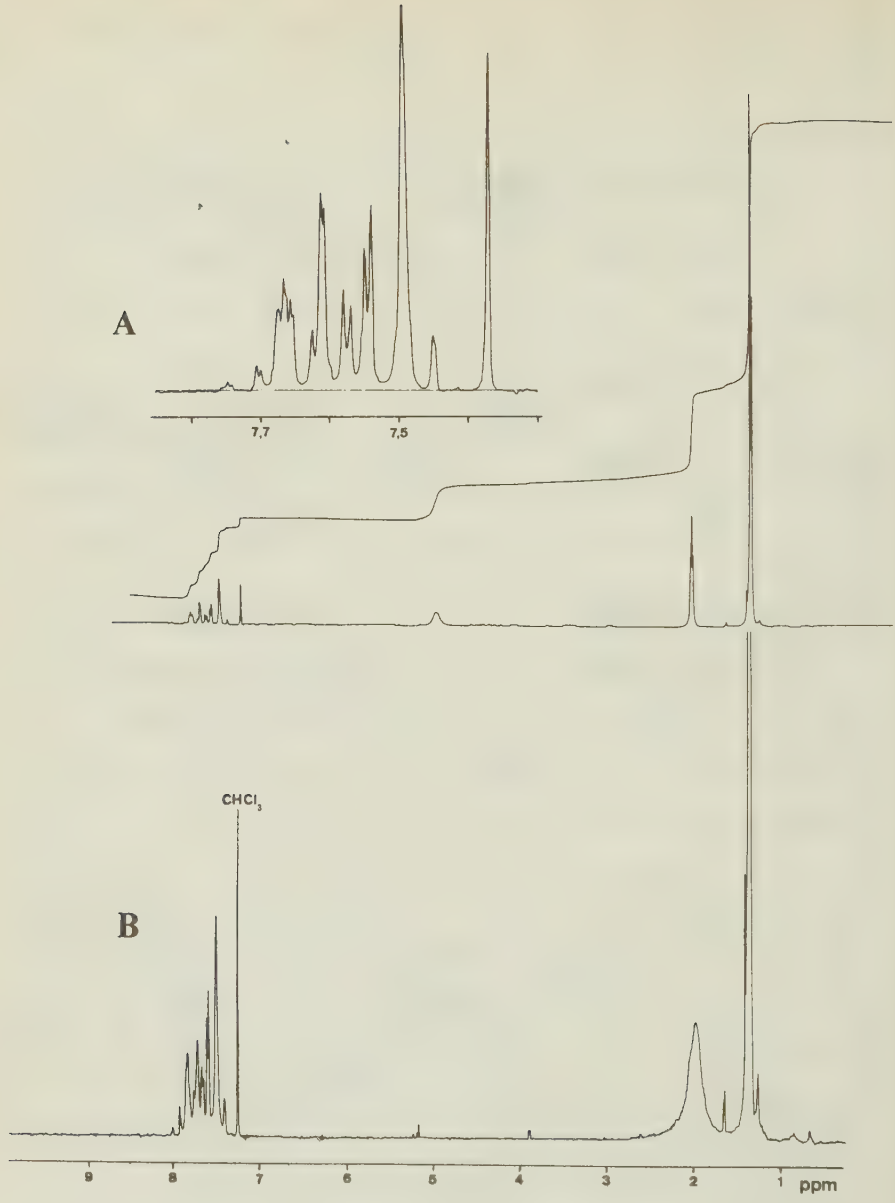


Abb. 37: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz, $CDCl_3$)

A: von 4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27)

B: nach Ausschütteln mit D_2O

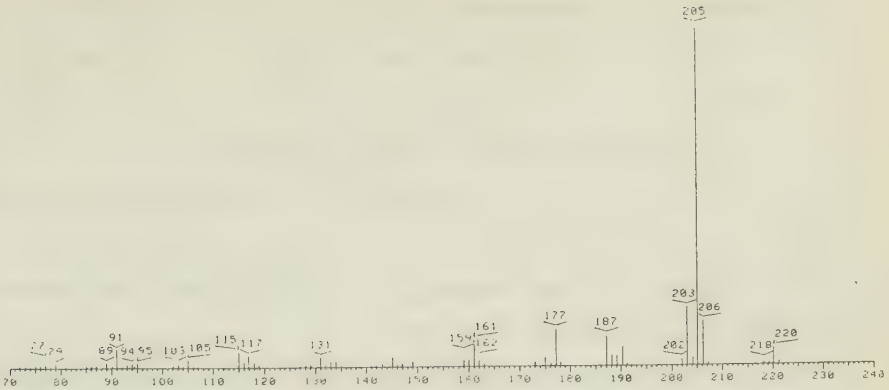
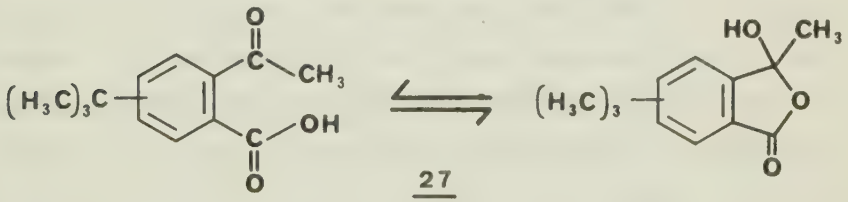


Abb. 38: Massenspektrum von 4(5)-t-Butyl-o-acetylbezoesäure (27)

Die Chemische Verschiebung des sauren Protons im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde durch Ausschütteln mit D_2O ermittelt. Es erscheint bei relativ tiefem Feld, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß 27 durch intramolekulare Halbacetalbildung tautomerisiert und damit die Acidität vermindert.



27

27 wurde völlig analog zur modifizierten Synthese von TBPZn nach Vogler mit Zinkacetat zu TTBPZn (31) umgesetzt. Die Reaktionstempertur mußte um 50°C auf 350°C vermindert werden, da bekannt ist, daß die analogen t-Butylphthalocyanine bei höheren

Temperaturen die Substituenten als Isobuten eliminieren[250,249]. Trotz geringerer Reaktionstemperatur verläuft die Reaktion deutlich heftiger als bei TBPZn (24). 31 löst sich erwartungsgemäß nicht nur in komplexierenden Lösungsmitteln wie Pyridin und kann somit mit Aceton oder Chloroform aus dem Rohprodukt gelöst werden. Die weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Aceton an Aluminiumoxid und anschließende Flashchromatographie mit Pyridin.

Die Demetallierung von 31 gelingt wie bei TBPZn (24) in konzentrierter Schwefelsäure. Da $TTBPH_2$ (32) sich gut in organischen Lösungsmitteln löst, kann die Reinigung durch Flashchromatographie mit THF erfolgen. Die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Chloroform, Aceton oder Pyridin, bewirkte bei der Dünnschichtchromatographie auf Al_2O_3 und SiO_2 eine teilweise Zersetzung des Produktes.

Die Reaktion von 32 mit Pentacarbonyleisen zu $TTBPFe(py)_2$ (33) unterscheidet sich nur dadurch von der TBPFe-Synthese, daß man das Anthracen nicht mit einem Lösungsmittel extrahieren kann. Es wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem nicht auch das Produkt eluiert wird. Somit blieb nur, das Anthracen bei 135°C im Hochvakuum abzusublimieren. Nach Flashchromatogaphie mit Pyridin erhält man in guten Ausbeuten $TTBPFe(py)_2$ (33) als luftstabiles violettes Pulver. Bei 180°C im Vakuum erhält man aus 33 quantitativ TTBPFe (34).

Es ist nicht gelungen 31-34 in spektroskopischer Reinheit darzustellen, daher wurde auf weitere Umsetzungen von 34 mit koordinationsfähigen Liganden verzichtet. Lediglich mit dib wurde in Vorversuchen festgestellt, daß es sich in zu TBPFe (9) analoger Weise mit 34 zu einem polymeren $[TTBPFe(dib)]_n$ umsetzt.

Dieses Produkt löst sich trotz seines polymeren Charakters (ν_{CN} = 2100 cm^{-1}) gut in Chloroform.

4.3.3 Spektroskopische Untersuchung

Die TTBP-Komplexe 31-34 wurden elementaranalytisch, sowie durch Massen-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. Sie entziehen sich alle trotz guter Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln der NMR-Spektroskopie, da sie offenbar eine paramagnetische Verunreinigung enthalten. Die C-, H-, N- Werte bei den Elementaranalysen weichen bis zu 4% von den berechneten Werten ab.

Die IR-Spektren (s.Abb. 39) sind aufgrund der großen Zahl von nicht zugeordneten Banden nicht sehr aussagekräftig. Die breite Absorption bei 1600 cm^{-1} stammt vermutlich von Verunreinigungen. Bei $TTBPH_2$ (32) erscheint die N-H-Valenzschwingung (3300 cm^{-1}) bei derselben Energie wie beim unsubstituierten $TBPH_2$.

Die UV/VIS-Spektren (s.Abb. 40) zeigen gegenüber ihren unsubstituierten Analoga keine Veränderung. Lediglich bei 33 ist die CT-Bande bei 575 nm sehr schwach, im Spektrum von 34 fehlt sie selbstverständlich mangels axialer Liganden.

Aufgrund ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln können von 31-33 FD/MS-Messungen aus Chloroform durchgeführt werden. Alle Produkte zeigen als Signal höchster Masse den Molekülpeak. Daneben erscheinen bei kleineren m/e-Werten einige nicht reproduzierbare Fragmente geringer Intensität, die von Verunreinigungen stammen können.

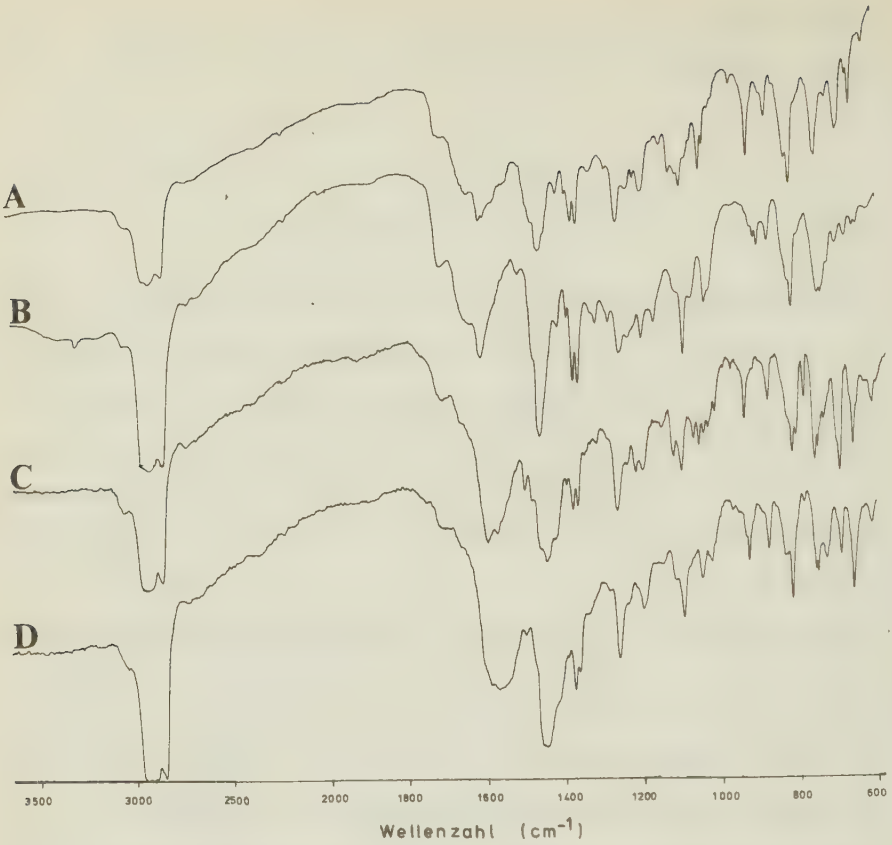


Abb. 39: IR-Spektren (Nujol)

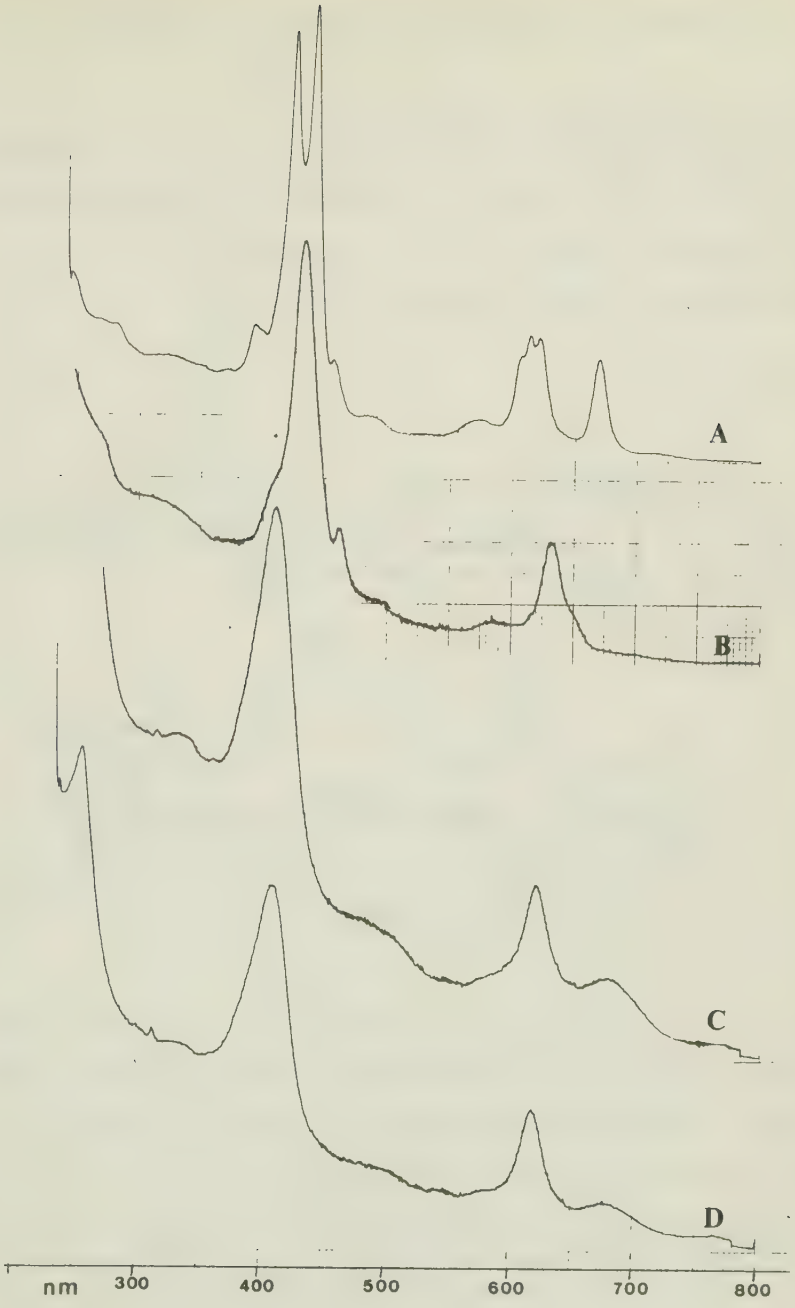
A: von TTBPZn, B: von $TTBPH_2$,

C: von $TTBPFe(py)_2$, D: von TTBPFe

Abb. 40 (folgende Seite):

UV/VIS-Spektren in $CHCl_3$ A: von $TTBPH_2$, B: von TTBPZn,

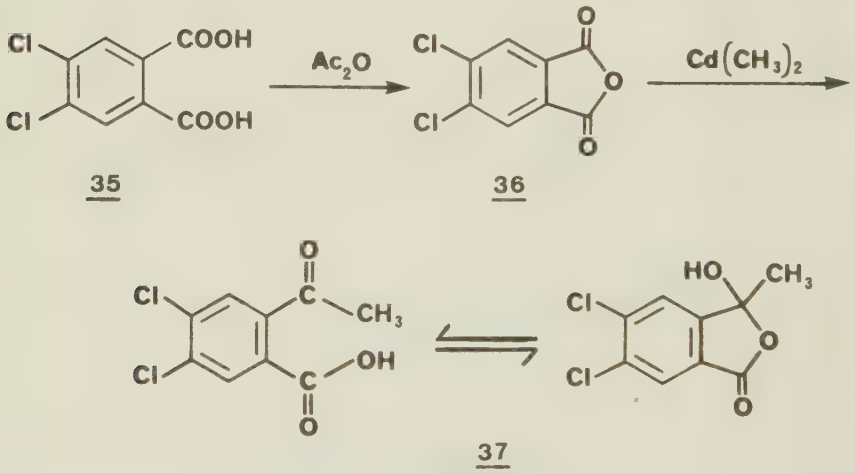
C: von $TTBPFe(py)_2$, D: von TTBPFe


A
B
C
D
nm
300
400
500
600
700
800

4.3.4 Synthesen zum Oktachlortetrabenzoporphyrin-System

4,5-Dichlorphthalsäure (35) läßt sich analog 30 problemlos zum Anhydrid 36 dehydratisieren und anschließend nach der bewährten Methode mit Dimethylcadmium zur 4,5-Dichlor-o-acetylbenzoesäure (37) umsetzen (s.Schema 9). 35 wird durch Umkristallisation aus Toluol vom nicht ganz abreagierten 36 getrennt.

Schema 9:



Die Charakterisierung von 37 erfolgt mittels IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse. Das Signal der Methylgruppe im NMR-Spektrum bei 2,0 ppm ist stark verbreitert, was auf einen dynamischen Prozeß der beiden tautomeren Formen (s. Schema 9) hindeutet. Aus dem gleichen Grund ist auch das O-H Proton nicht detektierbar (s.Abb. 41).

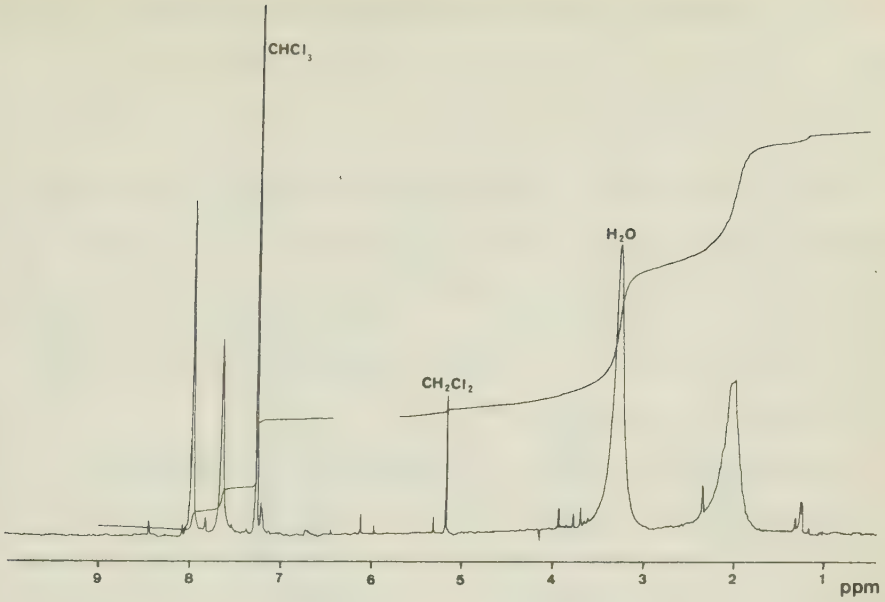


Abb. 41: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von 4,5-Dichlor-o-acetylbenzoesäure (37)

Umsetzungsversuche von 37 nach den für TBPZn und TTBPZn schon ausgearbeiteten Methoden schlugen fehl, sodaß es bislang noch nicht gelungen ist, einen Zugang zum OCTBP-System zu finden.

4.4 Phthalocyaninato-Germanium-Schwefelverbindungen

4.4.1 Vorbemerkung

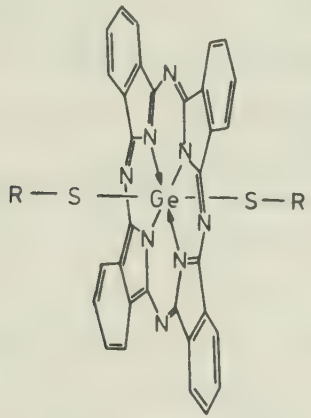
Sauerstoffüberbrückte polymere Phthalocyanine mit Silicium, Germanium oder Zinn als Zentralatom (38a-c)[160-162] (s.Abb. 5) sind insbesondere wegen ihrer elektrischen Eigenschaften von Interesse, da nach oxidativer Dotierung mit Iod oder anderen Oxidationsmitteln[165] beachtliche spezifische elektrische Leitfähigkeiten gefunden werden[164,231,232].

Über den Mechanismus der Leitfähigkeit dieser Verbindungen ist wenig bekannt. Es wurde daher in eigenen früheren Arbeiten[151,242] versucht, durch die Synthese des zu 36b analogen Phthalocyaninato-μ-thiogermanium(IV) (17) weitere experimentelle Daten zu gewinnen. Schwefel anstelle von Sauerstoff als Brückenligand könnte durch seine weichere Elektronenhülle und gegebenenfalls durch eine d-Orbitalbeteiligung an der Germanium-Schwefel-Bindung die elektrische Leitfähigkeit des undotierten und dotierten Polymeren erhöhen.

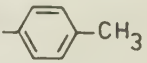
Neben den eigenen Arbeiten, in denen auch über Monomere von Typ $PcGe(SR)_2$ (39) berichtet wird, wurden bisher nur wenige Germanium-Schefel-Verbindungen mit Germanium in quasi-oktaedrischem Ligandenfeld beschrieben. Die einzigen bekannten Komplexe diese Typs sind $PcGe(SR)_2$ (R = C_6H_5 (39a) und p-CH_3-C_6H_4 (39b), Bis(phenylthio)oktaethylporphyrinatogermanium(IV) (40)[335], und Bis(phenylthio)hemiporphyrazinatogermanium(IV) (41)[335] (s.Abb. 42). Über die chemische und thermische Stabilität von Phthalocyaninatogermanium-Schwefel-Verbindungen war nichts bekannt.

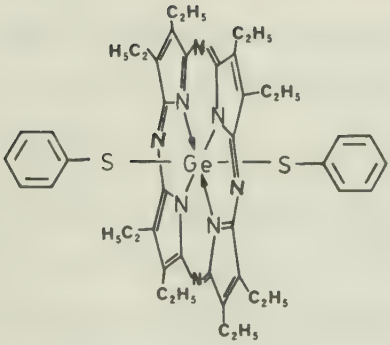
Man erhält die monomeren $PcGe(SR)_2$ (39a,b) quantitativ durch

Umsetzung des $PcGe(OH)_2$ (42) mit Thiophenol oder Methylthiophenol als Lösungsmittel und Reaktionspartner bei 140°C. Beide Verbindungen sind tiefblaue, mikrokristalline Pulver, die nach TG/DTA-Messungen bis etwa 220°C stabil und in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

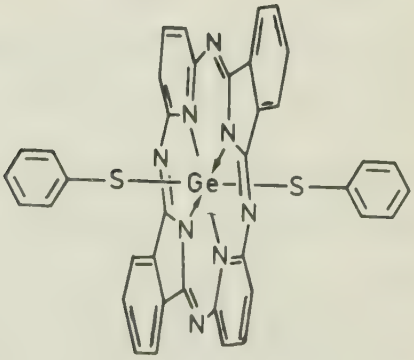


39a : R =

39b : R = 



40



41

Abb. 42: Bekannte Germanium-Schwefel-Verbindungen mit quasioktaedrischer Umgebung des Metalls

4.4.2 Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato-μ-thiogermanium(IV) und μ-(1,4-Benzoldithiol)phthalocyaninatogermanium(IV)

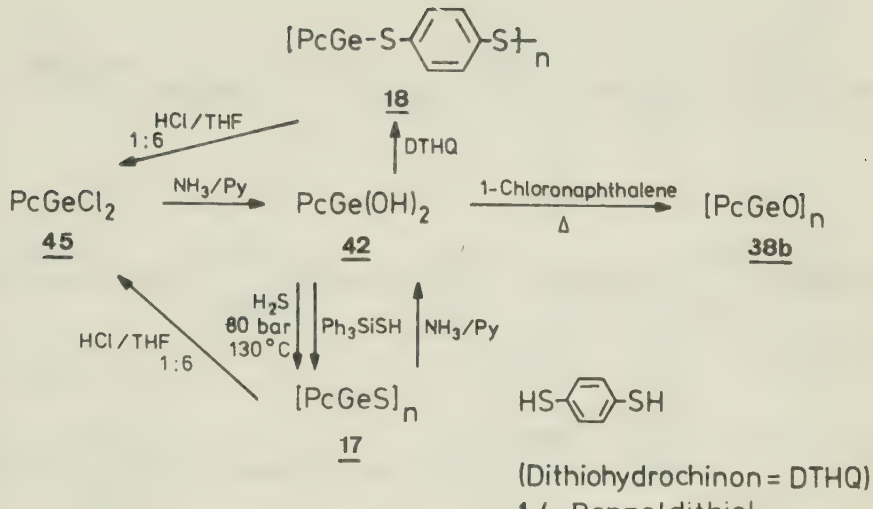
Man erhält $[PcGeS]_n$ (17) in quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von $PcGe(OH)_2$ (42) mit Schwefelwasserstoff unter Druck bei 130°C[151,242]. Um 17 bezüglich seiner Struktur besser abzusichern und weil eine Hochdrucksynthese mit flüssigem Schwefelwasserstoff aufwendig und gefährlich ist, wurde eine weitere Synthese für 17 entwickelt.

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Methode zur Synthese von $PcGeBr_2$ 43, das man durch Reaktion von 42 mit einem Überschuß von Bromtriethylsilan erhält[336]. Dabei wird gleichzeitig das angreifende Agens Bromid geliefert und das austretende Hydroxid als Hexaethyldisiloxan abgefangen. Da das analoge Triethylsilanthiol nur bis 20°C stabil ist, wurde als Reagenz das leicht durch Schwefelinsertion im Triphenylsilan zugängliche Triphenylsilanthiol (44)[337] gewählt. Dessen Umsetzung mit 42 gelingt glatt in Chlorbenzol als Lösungsmittel (s.Schema 10).

Alle Spektren, der nach beiden Verfahren dargestellten Produkte 17 sind identisch. Man erhält mikrokristalline, blaue, luftstabile Pulver, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Zur Untersuchung der Frage, ob und wie bei polymeren Phthalocyaninato-Germanium-Schwefel-Verbindungen die elektrische Leitfähigkeit vom Interringabstand der äquatorialen Makrozyklen abhängt, wurde das polymere $[PcGe(p\text{-}SC_6H_4S\text{-})]_n$ (18) synthetisiert. Durch Reaktion von $PcGe(OH)_2$ (42) mit 1,4-Benzoldithiol (Dithiohydrochinon, DTHQ) in siedendem Chlorbenzol erhält man

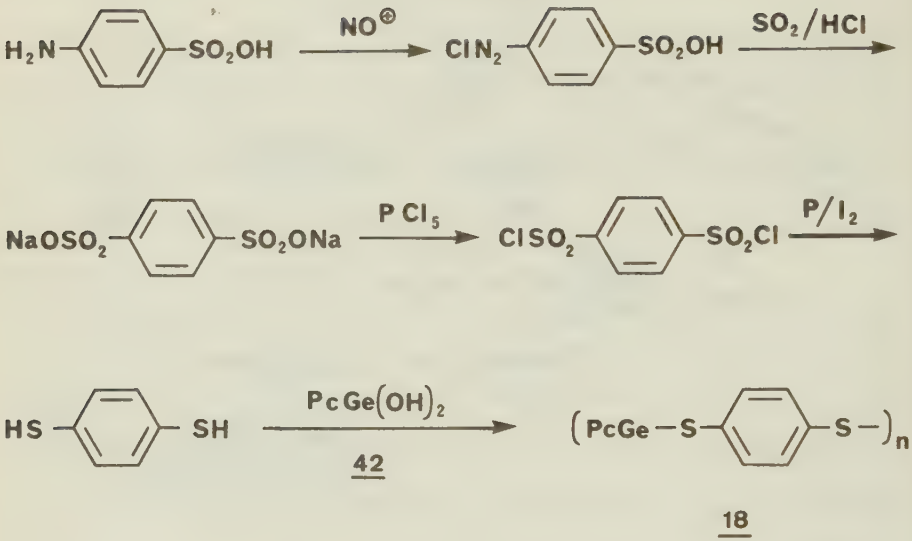
Schema 10:



quantitativ das gewünschte Produkt 18. Die Umsetzung gelingt auch ohne Lösungsmittel in einer Schmelze des DTHQ bei 140°C (s.Schema 11).

DTHQ wurde nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt: Durch Diazotierung von Sulfanilsäure ensteht Benzolsulfonsäure-p-diazoniumchlorid[338,339], das in SO_2 gesättigter Salzsäure mit Kupfer(I)chlorid in einer Sandmeyerreaktion zum 1,4-Benzoldisulfonsäuredinatriumsalz reagiert[338]. Daraus erhält man mit überschüssigem $POCl_3$ 1,4-Benzoldisulfonsäurechlorid[340], das mit Phosphor und Iod zum gewünschten DTHQ reduziert wird[342,341] (s.Schema 11).

Schema 11:



TG/DTA-Messungen an 17 und 18 ergaben, daß die thermischen Stabilitäten mit etwa 220°C im gleichen Bereich wie bei den Monomeren 39a und b liegen.

4.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Zur Charakterisierung von 17 und 18 wurden Elementaranalysen, spektroskopische Methoden, Röntgenbeugung an Pulvern und Hydrolyseversuche herangezogen. In den IR- und FIR-Spektren (s.Abb. 43 und 44) konnte wegen der großen Zahl von Absorptionen keine für die Ge-S-Bindung charkteristische Bande zugeordnet werden.

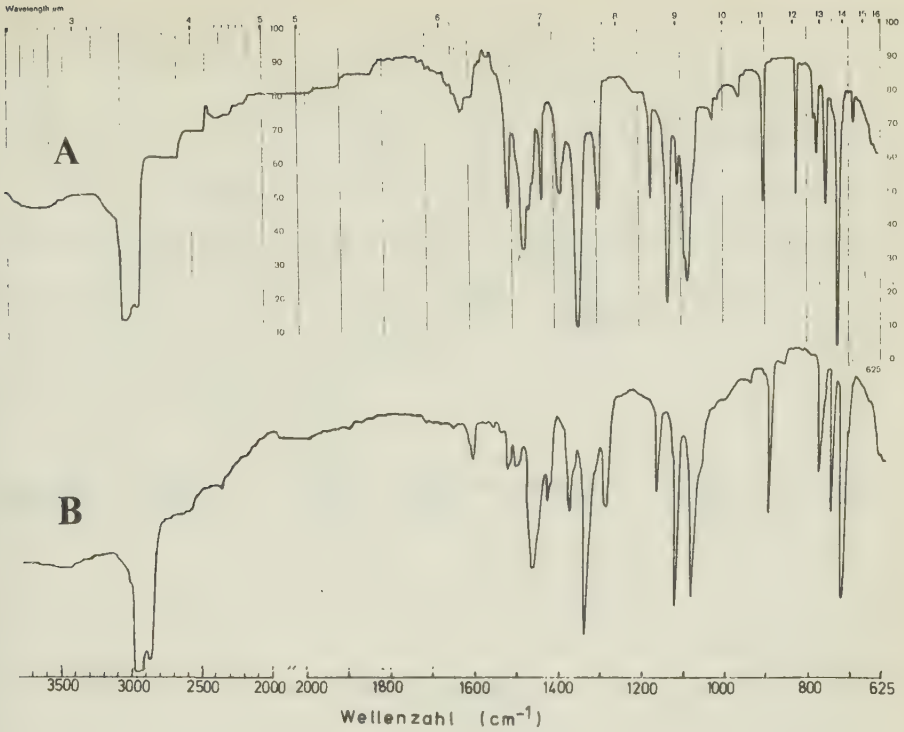


Abb. 43: IR-Spektren (Nujol) von A: μPcGeS°$_n$ (17)
und B: μPcGe(DTHQ)°$_n$ (18)

Bisher sind nur Untersuchungen über tetraedrisch koordinierte Germanium-Schwefel-Verbindungen des Typs $Ge(SR)_4$ und $R_3Ge\text{-}S\text{-}GeR_3$ durchgeführt worden[343-345]. Entsprechend diesen Daten müßte eine Ge-S- oder eine Ge-S-Ge-Schwingung zwischen 385 und 410 cm^{-1} auftreten; in diesen Bereich fallen jedoch auch Absorptionen des Phthalocyaninsystems.

Durch Aufnahme der Pulverbeugungsdiagramme wurde sichergestellt, daß 17 nicht mit dem Ausgangsprodukt 42 oder dessen Polymerisationsprodukt $[PcGeO]_n$ (38) verunreinigt ist.

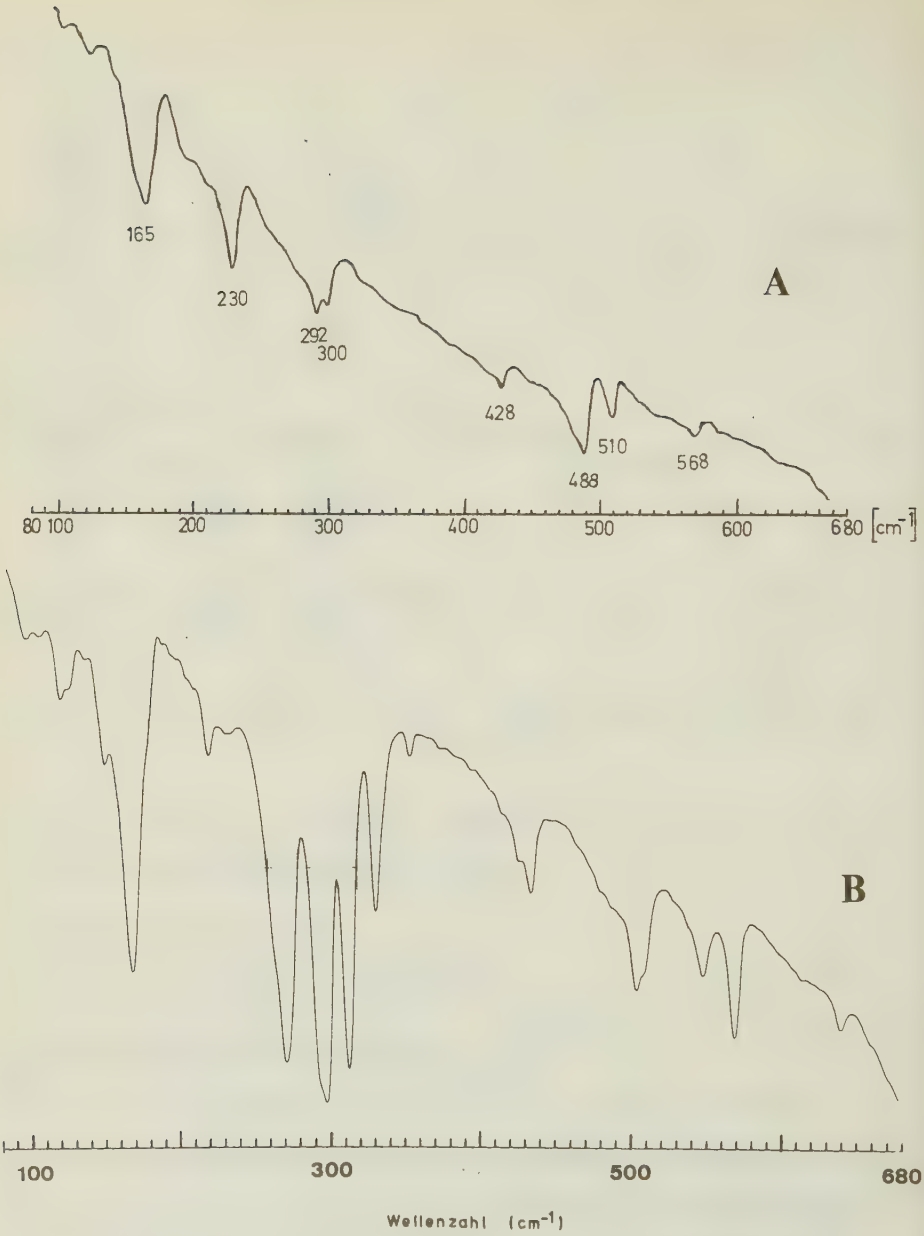


Abb. 44: FIR-Spektren (PE) A: von $[PcGeS]_n$ (17)
und B: von $[PcGe(DTHQ)]_n$ (18)

Zur weiteren Charakterisierung wurden Hydrolyseversuche im sauren oder alkalischen Medium durchgeführt (s.Schema 10): 17 bzw. 18 wurden in konzentrierter Salzsäure und THF (1:6) 24 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei quantitativ $PcGeCl_2$ (45) entstand. Der bei der Hydrolyse von 17 entstandene Schwefelwasserstoff wurde mit $CdCl_2$ nachgewiesen. 17 und 18 reagierten mit konzentriertem Ammoniak in Pyridin (1:1) in der Hitze quantitativ zum Ausgangsprodukt 42. Die Hydrolyseprodukte wurden durch ihre bekannten IR-Spektren identifiziert.

4.5 Darstellung und Eigenschaften von monomeren und polymeren Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimido-Komplexen

4.5.1 Vorbemerkungen

Für empirische Untersuchungen der Struktur-Leitfähigkeits-Beziehung des in Kap. 1.4 vorgestellten Konzeptes[114] ist es wichtig, eine möglichst breite Variation der drei Grundbausteine Metall, äquatorialer Makrozyklus und Brückenligand vorzunehmen. Als Brückenliganden, die zwei kovalente Bindungen zum Metall ausbilden können, wurden bisher Sauerstoff, Schwefel und Fluor, sowie das Acetyliddianion verwendet (vergl. Kap. 1.4, Tab. 3). Es sollten daher erstmalig polymere Metallkomplexe mit dem Carbodiimiddianion NCN^{2-} dargestellt werden, um festzustellen, wie sich das elektrische Verhalten dieses Verbindungtyps im Vergleich zu den Verbindungen mit den genannten Brückenliganden verändert. Falls der Interringabstand der Makrocyklen ein entscheidendes Kriterium für gute Leitfähigkeiten darstellt, sollten sich die Cabodiimide als schlechtere Leiter erweisen. Andererseits könnten auch die elektronischen Verhältnisse des Brükkenliganden oder das Verhältnis seines Redoxpotentials zu dem des Zentralmetalls im Makrozyklus entscheidend sein.

Wiederum wurde das Phthalocyaninsystem wegen der großen Zahl von Vergleichsverbindungen als Makrozyklus gewählt. Um in der Polymerstuktur Gegenionen zu vermeiden, die bei der Leitfähigkeitsmessung durch Ionenwanderung Polarisationseffekte hervorrufen könnten, wurde ein in der Oxidationsstufe IV stabiles Zentralmetall gewählt. Von den IVb-Metallen sind bereits NCN-verbrückte Dimere vom Typ $(R_3M\text{-}NCN\text{-}MR_3$ (M = Si, Ge, Sn; R = H,

C_6H_5, CH_3, C_2H_5 ect.) bekannt[348-355]. Ebenso sind bereits polymere Organosiliciumcabodiimide $[SiRR'NCN]_n$ (R,R' = CH_3, C_6H_5, $CH=CH_2$) beschrieben[356].

Cyanamide mit Metallen im oktaedrischen Ligandenfeld wurden noch nicht beschrieben.

Ein entscheidender Vorteil dieser Metallorganocarbodiimide ist ihre, im Vergleich zu den sehr reaktiven organischen Carbodiimiden, ungewöhnlich hohe thermische und chemische Stabilität (z.B. gegen Wasser)[352,356].

In Vorversuchen wurde ermittelt, daß sich Germanium von den IVb-Metallen am schnellsten mit Cyanamid umsetzt. Dazu wurden $PcM(OH)_2$ bei 60°C in einer Schmelze von stabilisiertem Cyanamid einen Tag lang gerührt und anschließend durch Extraktion mit Wasser und Aceton vom überschüssigen Liganden und Nebenprodukten befreit. Die Intensitätsabnahme der O-H-Banden und das Auftreten der NCN-Valenzschwingung um 2100 - 2200 cm^{-1} sind ein Indiz für die Reaktionsgeschwindgkeit.

4.5.2 Darstellung und spektroskopische Identifizierung

Organische Polycarbodiimide sind durch Reaktion der entsprechenden Diisocyanate unter Zusatz von Phosphinoxidkatalysatoren zugänglich[357,358].

$$OCN\text{-}R\text{-}NCO \longrightarrow 1/n\ (\text{-}R\text{-}N{=}C{=}N\text{-})_n + CO_2$$

Diese Reaktion ist jedoch nach Versuchen mit Silylmonoisocyanaten nicht auf die metallorganische Chemie übertragbar[356].

Dagegen erschien unter den zahlreichen in der Monomerenchemie zur Darstellung von Germylcarbodiimiden angewandten Reaktionen[352] die Umsetzung von H_2NCN oder M_2NCN (M = Na, Ag) mit den entsprechenden Halogeniden R_3GeCl besonders geeignet, da keine wesentlichen Nebenreaktionen auftreten.

Zunächst wurden Umsetzungen von $PcGeCl_2$ (45) und $PcGe(OH)_2$ (42) mit Cyanamid durchgeführt, da dieses Reagenz billig gehandelt wird und nicht so explosiv wie Ag_2NCN ist. Allerdings ist die Handhabung von Cyanamid nicht unproblematisch: Es ist neben seiner Toxizität äußerst hygroskopisch und neigt schon als Feststoff und noch mehr in Lösung und in der Schmelze zur Dimerisation zu Dicyandiamid. Beim Schmelzpunkt ist es zwei Stunden haltbar, bei höheren Temperaturen erfolgt eine explosionsartige Oligomerisation zu Melamin[359]. Lediglich in Ethylacetat und Ether oder stabilisiert durch Spuren eines sauren Katalysators (NaH_2PO_4), ist H_2NCN längere Zeit beständig.

Umsetzungen von 45 und 42 mit Cyanamid in den genannten Lösungsmitteln führten weder bei Raumtemperatur noch bei höheren Temperaturen zum Erfolg. Führt man die Reaktion jedoch bei 60°C in einer Schmelze des stabilisierten Liganden solange durch, bis das Reaktionsgemisch nach ca. 24 h infolge von Polymersation erstarrt ist, so kann man nach Auswaschen der Nebenprodukte mit Wasser und Aceton am Auftreten der sehr intensiven NCN-Valenzschwingung im IR-Spektrum feststellen, daß eine Reaktion stattgefunden hat. Man gelangt bei der Verwendung von $PcGe(OH)_2$ (42) und den Halogeniden $PcGeCl_2$ (45) oder $PcGeBr_2$ (43) als Edukte zu identischen Produkten. Da aber die Reaktion bis zum Erstarren der Schmelze nicht quantitativ abläuft, wurde zwecks Reaktionskontrolle durch IR-Spektroskopie immer 42 als Ausgangsverbindung

verwendet. Hierbei besteht die Möglichkeit anhand der charakteristischen Ge-OH-Bande bei 640 cm^{-1} den quantitativen Umsatz des Eduktes zu überprüfen. Die Reaktionszeit bis zur Polymerisation des Liganden kann durch Zusatz von 10 ml Ethylacetat pro 25 g Reaktionsgemisch etwa verdoppelt werden. Die Reaktion muß 5 bis 10 mal wiederholt werden, bis nach einer Gesamtreaktionszeit von 16 bis 20 Tagen die Abwesenheit der Ge-OH-Bande quantitativen Umsatz beweist. Das Produkt muß nach dem Waschen mit Aceton bei mindestens 130°C getrocknet werden, um im Kristallgitter eingelagertes Lösungsmittel zu entfernen.

Man erhält ein türkisfarbenes Pulver, dem nach IR-Spektrum, Elementaranalyse und TG/DTA-Messung die Struktur des monomeren $PcGe(NCNH)_2$ (20) zuzuschreiben ist (s.Schema 12).

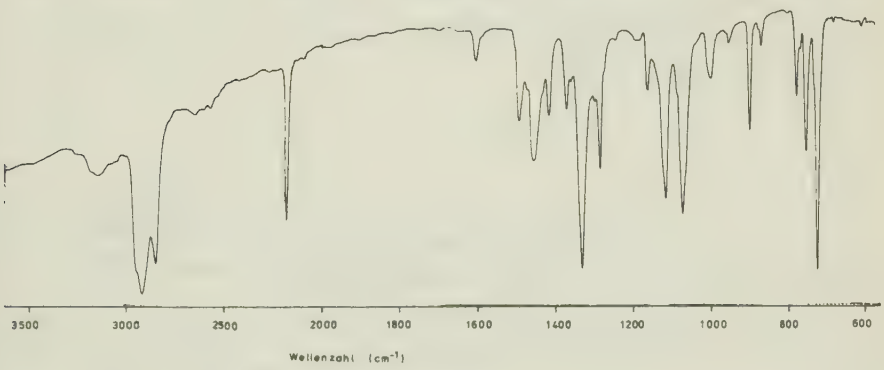


Abb. 45: IR-Spektrum (Nujol) von $PcGe(NCNH)_2$ (20)

Das IR-Spektrum (s.Abb. 45) zeigt eine scharfe Bande der

asymmetrischen NCN-Valenzschwingung bei 2175 cm^{-1} und eine breite N-H-Bande bei 3450 cm^{-1}. Bis auf das Verschwinden der OH-Absorptionen bei 3490 und 640 cm^{-1} bleiben die restlichen Absorptionen gegenüber dem Edukt 42 unverändert.

Schema 12:

$$PcGe(OH)_2 + H_2N\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{60^\circ C} PcGe(\text{-}N{=}C{=}N\text{-}H)_2 \xrightarrow[Vak.]{290^\circ C} [PcGe(\text{-}N{=}C{=}N\text{-})]_n$$

42 **20** **19**

Simultane TG/DTA-Messungen an 20 (s.Abb. 46) zeigen im Bereich von 260 bis 320°C einen exothermen Masseverlust, der der berechneten Abspaltung von H_2NCN entspricht. Ab 350°C beginnt eine langsame kontinuierliche Zersetzung, die bei der Endtemperatur von 500°C einen Gesamtmasseverlust von 9% erreicht (berechnet für beide Liganden 12,3%).

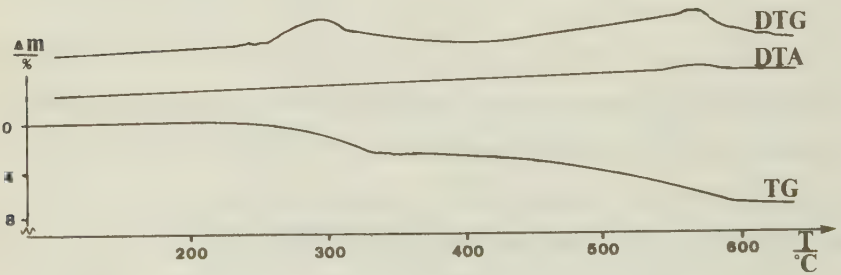


Abb. 46: TG/DTA von $PcGe(NCNH)_2$ (20); Endtemperatur 500°C

Aus stöchiometrischen Gründen sollte bei der Cyanamidabspaltung bei 300°C das Polymere $[PcGe(NCN)]_n$ (19) entstanden sein. Zur genaueren Untersuchung dieses Produktes wurde ein Probe von 20 über Nacht auf 290°C erhitzt; dabei sublimierte eine farblose Substanz ab, die wegen ihrer Uneinheitlichkeit und geringen Menge spektroskopisch nicht identifiziert werden konnte. Als Rückstand verblieb ein blaues Pulver, dessen IR-Spektrum (s.Abb. 47) gegenüber dem von 20 zwei deutliche Unterschiede aufweist:

Die N-H-Bande bei 3150 cm^{-1} ist verschwunden und die NCN-Absorption ist um 135 cm^{-1} zu niedriger Energie verschoben (2040 cm^{-1}). Diese Verschiebung ist unerwartet hoch, zumal die NCN-Banden der schon erwähnten Polysila-Carbodiimide eine nur geringe Verschiebung gegenüber ihren analogen Monomeren erfahren[356] (s.Tabelle 12).

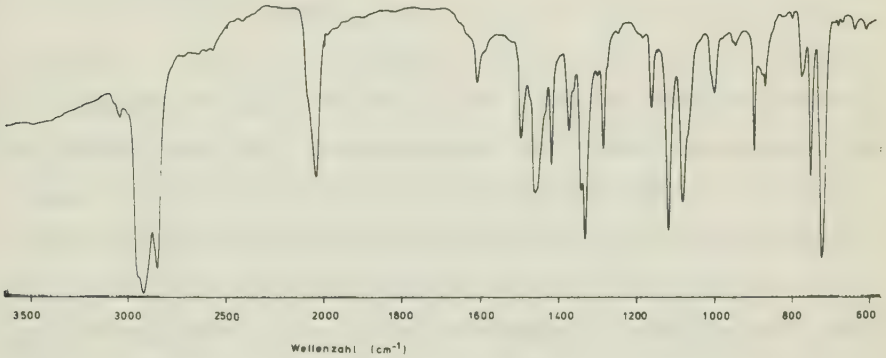


Abb. 47: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcGe(NCN)]_n$ (19)

Um diesen Effekt zu deuten, muß man sich etwas genauer mit den IR-Spektren der Metallcarbodiimide auseinandersetzen. Die bis 1982 bekannten Daten sind in loc.cit.[352] zusammengefasst; einige Vergleichsdaten zeigt Tabelle 12. Carbodiimide können je nach Substituenten und Vorbehandlung zu Cyanamiden isomerisieren

oder tautomerisieren[355]:

Carbodiimid Cyanamid

Welche dieser Strukturen überwiegt, kann anhand der IR-Spektren entschieden werden, da die Korrelation der IR-Daten durch Dipolmomentmessungen, Elektronenbeugung, Mikrowellenspektroskopie und andere Methoden abgesichert ist[360]. Die charakteristischen Valenzschwingungen der Cyanamide erscheinen in der Regel um ca. 100 cm^{-1} energiereicher als die der Carbodiimide; H_2NCN liegt, wie sein Name schon sagt, als Cyanamid vor[359].

Diesen Daten zufolge liegen $PcGe(NCNH)_2$ (20) und $[PcGe(NCN)]_n$ (19) ausschließlich als Carbodiimide vor; somit kann zwar die Verschiebung um 85 cm^{-1} der NCN-Bande von H_2NCN beim Übergang zu 20 mit den beiden unterschiedlichen Tautomeren erklärt werden, jedoch nicht die große Differenz der Bandenlagen bei 20 und 19.

Als einzige Deutung bleibt die Ausbildung von Ge-N-π-Bindungsanteilen, die eine Absenkung der NCN-Absorptionsenergie, sowie eine Linearisierung der Ge-N=C=N-Ge-Kette bewirkt. Daß dies tatsächlich erfolgt, wird durch zwei Argumente plausibel: Bei den polymeren $[PcMO]_n$ (38) wird der normalerweise auch nur gewinkelt gebundene Sauerstoff durch die Wechselwirkung benachbarter Makrozyklen in eine lineare M-O-M-Verknüpfung gezwungen[232]. Desweiteren ist aus Elektronenbeugungsaufnahmen[361,362]

Tabelle 12: IR-Daten von Cyanamiden und Carbodiimiden[352] im Vergleich zu 19 und 20

Verbindung	Carbodiimid ν_{as}-N=C=N- [cm^{-1}]	Cyanamid ν_{as}=N-CN
R-NCN-R	2150 - 2130	2260 - 2210
R_3Ge-NCN-GeR_3	2160 - 2130	-
$R_3SiNCNR'$	2130 - 2160	-
R_3Si-NCN-SiR_3	2260 - 2170	-
$[R_2Si$-NCN-$]_n$[356]	2220 - 2160	-
H_2-NCN	-	2260, 2215 sh *
$PcGe(NCNH)_2$ (20)	2175 *	
$[PcGe(NCN)]_n$ (19)	2040 *	

* = eigene Messung

an den monomeren $(R_3M)NCN$ (M = Si, Ge) bereits bewiesen, daß die M-N-Bindung π-Anteile besitzt, was zu einer M-N-Bindungsverkürzung und einer Aufweitung des M-N-CN-Winkels führt. Ob die M-N-CN-Bindung völlig linear oder leicht gewinkelt vorliegt, kann derzeit noch nicht sicher entschieden werden[362].

Massenspektroskopische Untersuchungen von 20 und 19 waren für die Analytik unbrauchbar, da jeweils nur das Rumpffragment $PcGe^+$ ohne die axialen Liganden detektiert werden konnte.

Hydrolyseversuche, wie sie bei den Schwefelverbindungen 17 und 39 durchgeführt wurden, führten zu einem Gemisch nicht identifizierter Zersetzungsprodukte.

$PcGe(NCNH)_2$ (20) und $[PcGe(NCN)]_n$ (19) sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie zeichnen sich durch eine unerwar-

tet hohe thermische und chemische Stabilität aus. Nach 24-stündigem Kochen in Wasser zeigen sie IR-spektroskopisch keine Zersetzungserscheinungen.

Zur besseren Absicherung der Identität von 20 und 19 wurde versucht weitere unabhängige Synthesen zu finden. Zunächst wurde $PcGe(OH)_2$ 42 mit Bistrimethylsilylcarbodiimid (46), das unter anderem leicht aus Thioharnstoffdioxid und Chlortrimethylsilan in Trimethylamin zugänglich ist[348], umgesetzt. Dabei bestand die Hoffnung, daß 46 als nukleophiles Agens dient und gleichzeitig das austretende Hydroxid als Hexamethyldisiloxan abfängt.

$$\underset{\mathbf{42}}{PcGe(OH)_2} + \underset{\mathbf{46}}{(CH_3)_3SiNCNSi(CH_3)_3} \xrightarrow{?}$$

$$\underset{\mathbf{19}}{[PcGe(NCN)]_n} + (CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$$

Dazu wurde 42 unter verschiedenen Bedingungen mit 46 umgesetzt:

a) 42 mit dem fünffachen Überschuß an 46 in Pseudocumol

b) 42 mit 10%-igem Überschuß an 46 in Pseudocumol

c) 42 im 10 fachen Überschuß des reinen 46

wurden jeweils einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigen die IR-Spektren der Produkte von a) und b) keine N-H-Schwingung, jedoch eine NCN-Bande bei 2165 cm^{-1}. Als Produkt erhält man ein Gemisch aus Ausgangsverbindung 42 und einer weiteren vermutlich endständig silylierten Verbindung. Das IR-Spektrum des Endprodukts von c) enthält keine OH- und NH-Schwingung und eine NCN-Bande bei 2175 cm^{-1}.

Die elementaranalytisch ermittelten C-, H-, N-Werte wichen stark von den für $PcGe(NCNH)_2$ (20) und $[PcGe(NCN)]_n$ (19) berechneten Werten ab. Weitere Versuche zur Strukturermittlung der Umsetzungsprodukte von 46 wurden daher nicht durchgeführt. $PcGeCl_2$ (45) anstelle von 42 führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten.

Desweiteren wurde versucht, äquimolare Mengen von 42 und 20 unter Wasserabspaltung zu kondensieren:

$$PcGe(OH)_2 \quad + \quad PcGe(NCNH)_2 \xrightarrow{?} [PcGe(NCN)]_n$$

Führt man dies in siedendem Pseudocumol durch, so findet keine Reaktion statt. In siedendem 1-Chlornaphthalin oder beim trockenen Erhitzen auf 300°C entsteht als Kondensationsprodukt unter Eliminierung von H_2NCN quantitativ $[PcGeO]_n$ (38b).

4.5.3 Bis(carbodiimido)tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(IV)

Monomere und polymere Tetra-t-butylsubstituierte IVb-Metallphthalocyanine $TPcML_2$ und $[TPcMO]_n$ (M = Si, Ge, Sn) wurden erstmalig im eigenen Arbeitskreis synthetisiert und auf ihre Eigenschaften untersucht[249,330-333,378]. Ihre herausragende Eigenschaft ist, im Gegensatz zu den unsubstituierten Verbindungen, die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Nur we-

nige Vertreter, z.B. die Dihydroxide, dieses Typs sind trotz peripherer Substitution unlöslich. Es wird angenommen, daß die erhöhte Löslichkeit auf eine Störung des Kristallgitters, hervorgerufen durch die sperrigen t-Butylgruppen, zurückzuführen ist[378].

Es lag daher nahe, die zu $PcGe(NCNH)_2$ (20) und $[PcGe(NCN)]_n$ (19) analogen substituierten Verbindungen $TPcGe(NCNH)_2$ (47) und $[TPcGe(NCN)]_n$ (48) darzustellen, um Zugang zu zusätzlichen Charakterisierungsmöglichkeiten, wie NMR-Spektroskopie, FD-Massenspektroskopie und Molekulargewichtsbestimmung zu erhalten.

Das schon zur Darstellung der TTBP-Komplexe verwendete 4-t-Butylphthalsäureanhydrid ist Ausgangsverbindung zu einer schon früher beschriebenen Synthese von $TPcGe(OH)_2$ (49)[249,378]. 49 läßt sich völlig analog zu $PcGe(OH)_2$ in der Cyanamidschmelze zu 47 umsetzen (s.Schema 13).

Das IR-Spektrum von 47 (s.Abb. 48) ist ab 1500 cm^{-1} identisch, wie das des unsubstituierten 20. Die N-H- und NCN-Banden sind im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht verschoben. Lediglich im Bereich niedrigerer Energie ist das Spektrum durch die zusätzlichen t-Butylgruppen bandenreicher.

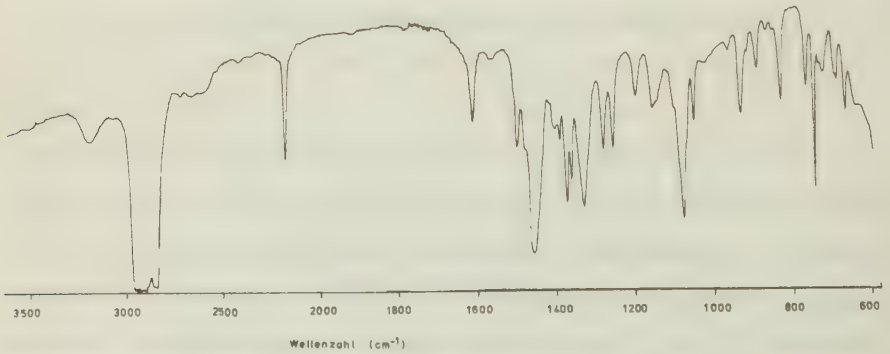
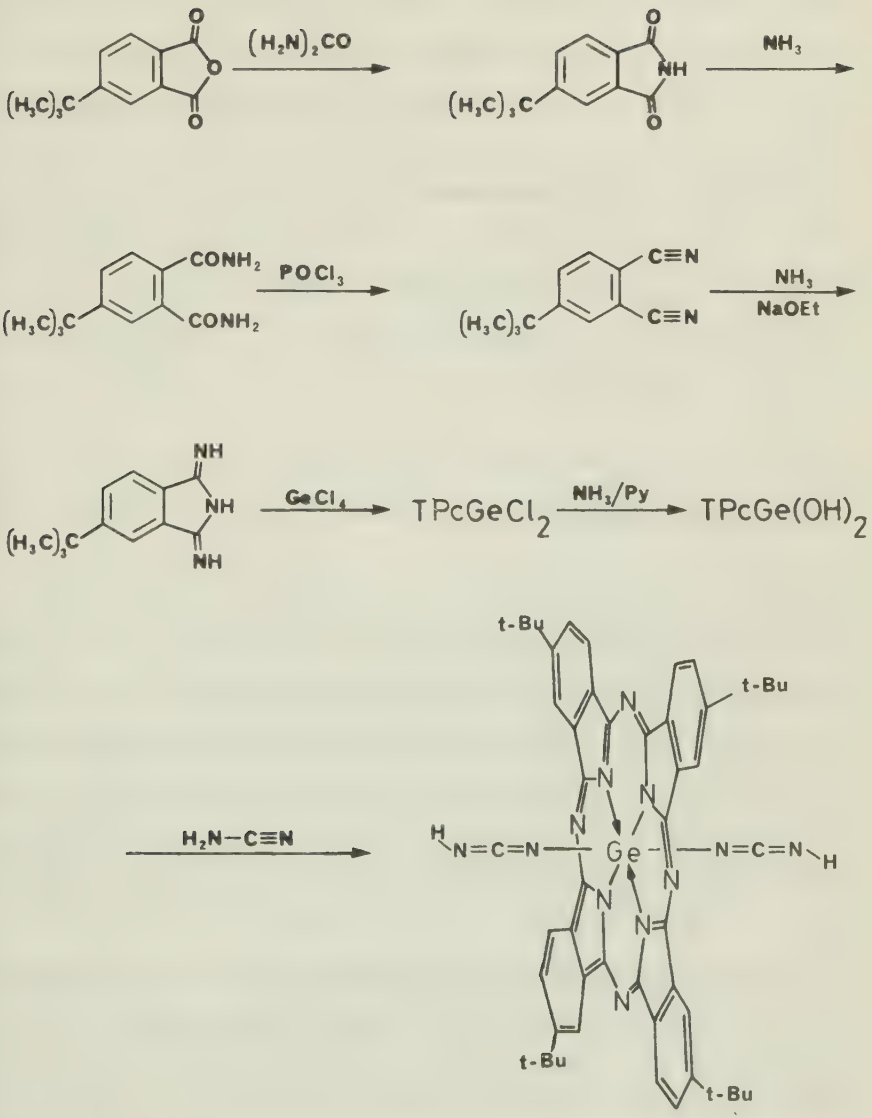


Abb. 48: IR-Spektrum (Nujol) von $TPcGe(NCNH)_2$ (47)

Schema 13:



Die Löslichkeit von 47 in organischen Lösungsmitteln war leider für die Aufnahme von NMR-Spektren nicht ausreichend, jedoch

konnte ein FD-Massenspektrum aufgenommen werden.

Bedauerlicherweise reicht jedoch die Stabilität der Germanium-Stickstoffbindung nicht aus, um das Molekülion zu detektieren. Man sieht nur das Rumpffragment $TPcGe^+$ (m/e = 811) ohne die axialen Liganden. Die Aufnahme eines FAB-Massenspektrums gelang nicht.

Die thermische Analyse zeigt eine Stabilität von 47 bis 315°C. Die Abspaltungsstufe für den Verlust von H_2NCN geht direkt über in die Abspaltung der vier peripheren t-Butylgruppen, sodaß es nicht möglich ist 47 zu $[TPcGe(NCN)]_n$ (48) thermisch zu polymerisieren.

5 Leitfähigkeitsmessungen

Die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erfolgte mit der Zielsetzung, die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeiten bei Variation der Molekülparameter nach den in Kap. 1.4 entwickelten Modellvorstellungen zu untersuchen. Dabei waren der Vergleich analoger Pc- und TBP-Komplexe, sowie ein neuer Brückenligand im Vergleich zu bekannten Verbindungen, am Beispiel der Germaniumphthalocyanine, von besonderem Interesse.

Da alle neu dargestellten Verbindungen (wie die bekannten Vergleichsverbindungen) nur in Form feinkristalliner Pulver erhalten wurden, deren Leitfähigkeit von extrinsischen Parametern wie Korngröße, Korngrenzwiderständen, möglicherweise auch geringen Verunreinigungen im zu untersuchenden Material, sowie an der großen Oberfläche der Pulver adsorbierten Gasen beein-

flußt werden kann, sei betont, daß die im folgenden beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen eher orientierenden Charakter besitzen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß das Ausmaß dieser Einflüsse wegen gleicher Darstellungs- und Meßbedingungen für Monomere und Polymere gleich abzuschätzen ist, ist eine vergleichende Wertung einzelner Meßdaten zumindest dann sinnvoll, wenn die beobachteten Unterschiede signifikant außerhalb der Fehlergrenzen liegen.

5.1 Meßmethodik

Die elektrischen Leitfähigkeiten wurden an polykristallinen Pulvern gemessen, die zu Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke zwischen 0,5 und 1,3 mm gepreßt wurden. In der Regel beobachtet man ab ca. $3 \cdot 10^7$ Pa (0,3 kbar) keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Preßdruck mehr[88]. Um sicherzugehen, daß nach einer Druckentlastung keine Kontaktwiderstände durch mikroskopische Defekte im Preßling auftreten, erfolgt die Leitfähigkeitsmessung unter standardisiertem konstanten Druck von 10^8 Pa (1 kbar). Einen umfassenden Überblick über Methoden zur Messung elektrischer Leitfähigkeiten, insbesondere an organischen Materialien, geben mehrere Monogaphien[82,88,363].

Proben mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} = 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$) lassen sich mit hinreichender Genauigkeit in einer Zweikonakt-Meßzelle vermessen, bei der die beiden Preßstempel gleichzeitig als Elektroden fungieren[364]. Die Auswertung erfolgt nach der Beziehung

$$\sigma_{RT} = \frac{d}{F} \cdot \frac{I}{U} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

F = Fläche des Preßlings [cm^{-1}]
d = Dicke des Preßlings [cm^{-1}]
U = angelegte Spannung [V]
I = gemessene Stromstärke [A]

Hierzu wird eine variable Gleichspannung an die Stahlstempel angelegt und die vom Widerstand der Substanz abhängige Stromstärke mit einem hochempfindlichen Amperemeter gemessen; die Dicke des Preßlings wird nach erfolgter Messung bestimmt.

Während mit der Zweikontakt-Meßtechnik neben dem eigentlichen Widerstand der zu vermessenden Probe auch die Übergangswiderstände zwischen Elektroden und Preßling erfasst werden, diese Methode also nur dann anwendbar ist, wenn die Elektroden-Kontaktwiderstände deutlich geringer sind als der Probenwiderstand, ist das Vierkontakt-Meßprinzip nach van der Pauw[365] Methode der Wahl zur Bestimmung besser leitender Proben. Bei dieser Meßmethodik werden vier Kontakte in quadratischer Anordnung auf der Oberfläche des Pulverpreßlings angebracht (s.Abb. 49). Über zwei benachbarte Elektrodenkontakte wird ein konstannter Strom in den Preßling eingespeist; an den beiden anderen Kontakten wird der Spannungsabfall am stromdurchflossenen Preßling abgegriffen. Da die Spannungsmessung hierbei stromlos erfolgt, spielen Kontaktwiderstände keine Rolle.

Die Vierkontakt-Meßzelle zur Ermittlung der spezifischen elektrischen Dunkelleitfähigkeit wurde im Arbeitskreis entwickelt und gebaut[250,256].

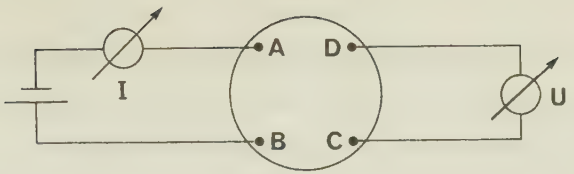


Abb. 49: Schaltskizze zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierkontakt-Methode. Die vier Elektroden A-D können über einen Meßstellenumschalter zyklisch vertauscht werden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgt nach der Beziehung

$$\sigma = \frac{\ln 2 \cdot I_{AB}}{\pi \cdot d \cdot U_{CD}} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

d = Dicke des Preßlings $[cm^{-1}]$

I_{AB} = Strom durch die Elektroden A und B

U_{CD} = Spannungsabfall zwischen den Elektroden C und D

5.2 Meßergebnisse

5.2.1 Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Leitfähigkeiten von TBPFe-Komplexen in $S \cdot cm^{-1}$

		σ_{RT}
$TBPFe(py)_2$	(10a)	$2 \cdot 10^{-9}$
TBPFe	(9)	$2 \cdot 10^{-6}$
$TBPFeI_{1,5}$		$2 \cdot 10^{-2}$
$TBPFe(dib)_2$	(11d)	$4 \cdot 10^{-10}$
$[TBPFe(dib)]_n$	(14)	$2 \cdot 10^{-6}$
$[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$		$9 \cdot 10^{-3}$

Die an verschiedenen Tabletten unterschiedlicher Dicke aus demselben Reaktionsansatz ermittelten Meßwerte streuen im allgemeinen um den Faktor 1,5 bis 2; werden Proben aus unterschiedlichen Ansätzen vermessen, liegt die Reproduzierbarkeit zumindest innerhalb einer Größenordnung. Demgegenüber wird das Meßergebnis durch apparative Fehler sowie Fehler bei der Dickenbestimmung nur unwesentlich beeinflußt. Im Meßbereich um 10^{-6}-10^{-7} $S \cdot cm^{-1}$ werden mit der Zweikontakt- und der Vierkontakt-Methode übereinstimmende Ergebnisse erziehlt.

Die Meßergebnisse für die dib-Komplexe liegen in der gleichen Größenordnung wie die analogen PcFe-Verbindungen. Nach einer Schätzung anhand von Vergleichsverbindungen[366] beträgt der Interringabstand der Makrozyklen bei $[PcFe(dib)]_n$ 1150 pm und

dürfte bei $[TBPFe(dib)]_n$ (14) im gleichen Bereich liegen. Der Anstieg der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen beim Übergang vom monomeren 11d zum polymeren 14 kann daher nicht durch eine Überlappung der π-Orbitale der Makrozyklen zur Ausbildung eines Leitfähigkeitsbandes erklärt werden. Vielmehr sollte der Ladungstransport entlang der Fe-dib-Kette erfolgen; d.h. für die Ausbildung eines Leitfähigkeitsbandes sind Orbitale des Zentralatoms, des TBP und des Brückenliganden in Kettenrichtung verantwortlich[367].

Der Leitfähigkeitsunterschied zwischen 10a und dem ligandenfreien 9 kann ohne die Kenntnis der Kristallstruktur nicht erklärt werden. Der Ladungstransport könnte sowohl über das π-System der Makrozyklen als auch über direkte Fe-Fe-Wechselwirkung erfolgen.

Die Dotierung mit Iod kann auf unterschiedliche Arten erfolgen[202,368]; die besten Ergebnisse wurden jedoch durch Verreiben der jeweiligen Substanz in einem Achatmörser mit einem Äquivalent Iod und einigen Tropfen Benzol erzielt. Nach Entfernen des überschüssigen Iods im Stickstoffstrom bei 50°C erhält man schwarze, bei Raumtemperatur stabile Produkte, deren Stöchiometrie mittels Elementaranalyse bestimmt wird.

Die IR-Spektren der dotierten Verbindungen liefern keine Hinweise auf eine mit der Dotierung einhergehende Zerstörung der Polymerstruktur; insbesondere erfährt die CN-Valenzschwingung im Spektrum des Isocyanid-verbrückten Systems (14) keine Verschiebung gegenüber der undotierten Ausgangsverbindung.

Die thermischen Stabilitäten der dotierten Verbindungen TBPFe (9) und $[TBPFe(dib)]_n$ (14) wurden durch TG-Messung bestimmt. In beiden Fällen beobachtet man ab 110°C einen Massenverlust, der

bei 9 der elementaranalytisch bestimmten Menge Jod entspricht. 14 zeigt einen etwas größeren Masseverlust, da auch Teile des abdissoziierten dib absublimieren. Ein DTA-Signal ist nicht zu beobachten.

Im Vergleich zu den undotierten Ausgangsverbindungen 9 und 15 weisen die ioddotierten Proben deutlich gesteigerte Raumtemperaturleitfähigkeiten auf (s.Tab. 13). Sie liegen damit in derselben Größenordnung wie die analogen Phthalocyaninkomplexe[250].

5.2.2 Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $TBPFeI_{1,5}$ und $[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$

Neben der Bestimmung des Absolutwertes der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist bei Materialien mit Halbleitercharakteristik die Ermittlung der für die Erzeugung der Ladungsträger notwendigen Aktivierungsenergie E_a von besonderen Interesse. E_a kann nach der Beziehung

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

σ_0 = extrapolierte Leitfähigkeit für $T \to \infty$
k = Boltzmann-Konstante
T = absolute Temperatur [K]

anhand von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden[82]. In der graphischen Darstellung $\ln\sigma / T^{-1}\ 1000$ liefert das temperaturabhängige Experiment im Idealfall eines intrinsischen Halbleiters eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a zu entnehmen ist.

Die geeignete Meßzelle zur temperaturabhängigen Bestimmung der

Leitfähigkeit nach der Vierkontaktmethode wurde im eigenen Arbeitskreis entwickelt und bereits detailliert beschrieben[256]. Die Meßergebnisse von $TBPFeI_{1,5}$ und $[TBPFe(dib)I_{1,3}]_n$ im Temperaturbereich zwischen 180 K und 335 K sind im Diagramm in Abbildung 50 wiedergegeben.

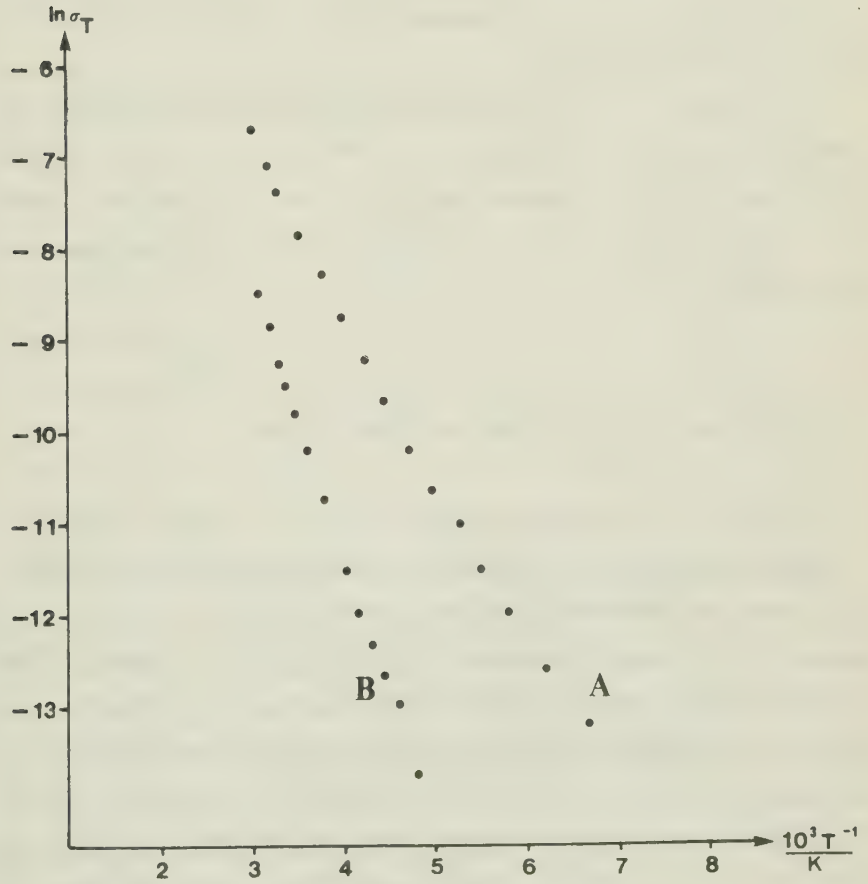


Abb. 50: Temperaturabhängige Leitfähigkeit A: von $TBPFeI_{1.5}$
B: von $[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$

Die Kurven aus Abb. 50 entsprechen einer thermisch aktivierten Leitfähigkeit. Ihnen ist zu entnehmen, daß $[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$ eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie besitzt. Der schwach gekrümmte Kurvenverlauf bei $TBPFeI_{1,5}$ spricht für eine geringfügig mit der Temperatur zunehmende Aktivierungsenergie. Ein derartig gekrümmter Kurvenverlauf wird auch für verschiedene Phthalocyaninatoeisen(II)-Polymere[250], sowie für $[PcRu(dib)I_{1,3}]_n$[256] erhalten.

Die graphisch ermittelten Aktivierungsenergien betragen für $[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$ 0,28 eV und für $TBPFeI_{1,5}$ für den Bereich hoher bzw. tiefer Temperaturen 0,18 bzw. 0,13 eV und liegen damit im gleichen Bereich wie die entsprechenden Eisenphthalocyanine[368].

5.2.3 Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimide

In Tabelle 14 sind alle Meßergebnisse für PcGe-Carbodiimide zusammengestellt. Als besonders ungewöhnliches Ergebnis fällt auf, daß das Monomer $PcGe(NCNH)_2$ (20) um drei Größenordnungen besser leitet als das polymere $[PcGe(NCN)]_n$ (19). Dieser Effekt wurde bislang an noch keinem Phthalocyanin, von dem es vergleichbare Monomer- und Polymerkomplexe gibt, beobachtet. Die Tatsache, daß das tetra-t-butylsubstituierte Monomer $TPcGe(NCNH)_2$ (47) vier Größenordnungen schlechter leitet als 20, läßt vermuten, daß die großen Leitfähigkeitsunterschiede auf Packungsunterschiede im Kristallgitter zurückzuführen sind.

Sicherlich erfolgt bei 19 die Ladungsübertragung nicht entlang

der M-L-M-L-Kette, wie bei Übergangsmetallphthalocyaninen, die über π-konjugierte Brückenliganden polymerisiert sind.

Tabelle 14: Elektrische Leitfähigkeiten von PcGe-Carbodiimiden in $S \cdot cm^{-1}$

		σ_{RT}
$PcGe(NCNH)_2$	20	$1 \cdot 10^{-8}$
$[PcGe(NCN)]_n$	19	$1 \cdot 10^{-11}$
$TPcGe(NCNH)_2$	47	$8 \cdot 10^{-13}$
$PcGe(NCNH)_2I_{0,8}$	50a	$2 \cdot 10^{-6}$
$PcGe(NCNH)_2I_{1,9}$	50b	$1 \cdot 10^{-5}$
$PcGe(NCNH)_2I_{2,4}$	50c	$2 \cdot 10^{-5}$
$PcGe(NCNH)_2I_{2,4}$	50d	$4 \cdot 10^{-4}$
$[PcGe(NCN)I_{2,1}]_n$	51	$2 \cdot 10^{-3}$

$PcGe(NCNH)_2$ (20) wurde nach zwei unterschiedlichen Verfahren mit Iod dotiert. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierungsgrad wurde 20 in Chloroformlösung mit einem (50a), zwei (50b) und mit vier äquivalenten Iod gerührt und anschließend nach Filtration bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom vom überschüssigen Iod befreit. Bei dieser Methode ist auf den Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten, da andernfalls ein Teil von 20 zu $PcGe(OH)_2$ (42) hydrolysiert.

Zusätzlich wurde 20 durch Verreiben mit überschüssigem Iod unter Zusatz von einigen Tropfen Benzol dotiert (50d). Überschüssiges Iod wurde im Vakuum bei 30°C abgezogen. Der Vergleich

von 50c und 50d, die beide den gleichen maximalen Iodgehalt besitzen, zeigt, daß die Leitfähigkeit auch von der Dotierungsart abhängt. Die Dotierung durch Verreiben ist erfolgreicher, daher wurde 19 auch nach dieser Methode zu $[PcGe(NCN)I_{2,1}]_n$ (51) oxidiert. 20 ändert sein Farbe nach der Dotierung von türkisgrün nach dunkelblau; 19 wird durch die Iodbehandlung schwarz.

Anhand der durchgeführten TG-Messungen läßt sich zeigen, daß alle dotierten Verbindungen aus Tabelle 14 bis 120°C stabil sind. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 500°C beobachtet man einen kontinuierlichen Masseverlust, der auf einen oxidativen Abbau des Moleküls durch das abgespaltene Iod hindeutet.

Die IR-Spektren des dotierten $PcGe(NCNH)_2$ (50a-d) zeigen keinerlei Veränderung gegenüber dem unbehandelten Produkt (20). Insbesondere die auch gegenüber starken Oxidationsmitteln ungewöhnliche Stabilität der Carbodiimidfunktion erstaunt, wenn man bedenkt, wie reaktiv organische Cabodiimide sind.

Die Banden im IR-Spektrum von $[PcGe(NCN)I_{2,1}]_n$ (51) sind von einer breiten elektronischen Absorption überlagert, deren Maximum etwa bei 2100 cm^{-1} liegt (s.Abb. 51 B). Genau dieselbe Beobachtung macht man auch in den IR-Spektren dotierter polymerer Phthalocyanine[250]. Als Ursache für diese elektronische Absorption im IR-Bereich wird der beginnende Halbleiter-Leiter-Übergang in diesen Materialien angesehen[172,153,369]. Die NCN-Valenzschwingung ist völlig überdeckt, sodaß man nur durch analoges Verhalten der monomeren 51a-d vermuten kann, daß die Carbodiimidbrücke unbeschädigt geblieben ist. Spaltet man das Dotierungsmittel im Vakuum bei 130°C wieder ab, so zeigt das IR-Spektrum des Rückstandes nur noch Ansätze der NCN-Bande (s.Abb. 51 C); nach den bereits erwähnten TG-Untersuchungen findet ein

oxidativer Angriff erst bei höheren Temperaturen statt, es wurde jedoch keine Methode gefunden, das Iod bei niedrigeren Temperaturen zu entfernen.

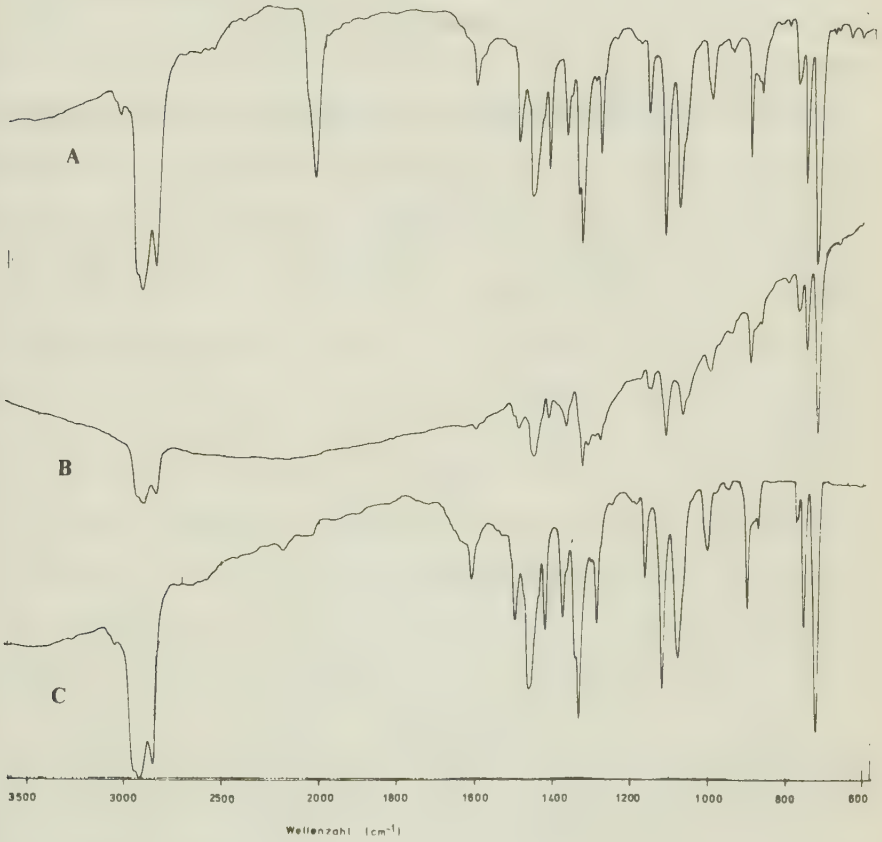


Abb. 51: IR-Spektren (Nujol) von $[PcGe(NCN)]_n$ A: undotiert (19), B: dotiert (51) und C: nach thermischer Abspaltung des Iods

Über den Mechanismus des Ladungstranports kann man nur spekulieren. Wegen der zu großen Interringabstände der Phthalocyaninheiten in 19 scheidet die Ausbildung einer Bandstruktur durch starke Annäherung (332-350 pm[231,232]) benachbarter Makrozyklen und die daraus resultierende π-π-Überlappung aus, wie sie von Marks zur Erklärung der ebenfalls hohen Leitfähigkeiten dotierter Phthalocyaninato-IVb-Metalloxane postuliert wird (vergl. Kap. 1.4).

Nach den bisherigen Befunden ist anzunehmen, daß es sich bei 19 um das erste Beispiel eines Hauptgruppenmetallphthalocyanins handelt, bei dem der Ladungstransport über einen π-elektronenhaltigen Brückenliganden entlang der M-L-M-L-Stapelachse verläuft.

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Synthese und Charakterisierung bisaxial koordinierter sowie eindimensional über zweizähnige Liganden polymerisierter Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)- und Phthalocyaninatogermanium(IV)- Komplexe.

TBPFe (9) konnte erstmalig in reiner Form und in guten Ausbeuten dargestellt werden (s.Seite 41); die Synthese für dessen Ausgangsprodukt TBPZn (24) wurde erheblich verbessert (s.Seite 37).

TBPFe (9) reagiert mit einem Überschuß der koordinationsfähigen Liganden L = Pyrazin (s.Seite 75) und Pyridazin (s.Seite 82), sowie den Isocyaniden CNtBu, CNPh, CNchx und dib unter Bildung der Bisaddukte $TBPFeL_2$ 12, 13 und 11a-d (s.Seite 47). Mit L = Pyrazin ist das gebildete Monomer $TBPFe(pyz)_2$ (12) aufgrund seiner kinetischen Labilität mit etwas Ausgangsprodukt verunreinigt, s-Tetrazin (tz) läßt sich nicht mehr mit 9 umsetzen. Alle monomeren TBPFe-Komplexe wurden IR- und UV/VIS-spektroskopisch, durch TG/DTA-Messungen sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Die kinetische Stabilität der Isocyanide 11a-d reicht gerade noch aus, um die monomere Struktur ^{1}H-NMR-spektroskopisch beweisen zu können (s.Seite 50).

Durch Erhitzen von 9 in einer Lösung von überschüssigem Liganden wurden die Polymere $[TBPFe(dib)]_n$ (14) (s.Seite 49) und das wie 12 mit etwas Ausgangsverbindung verunreinigte $[TBPFe(pyz)]_n$ (15) erhalten (s.Seite 75). Zur strukturellen Charakterisierung wurden aus Symmetriebetrachtungen abgeleitete IR-spektroskopische Kriterien herangezogen. Die Unterscheidung des monomeren $TBPFe(dib)_2$ (10d) vom polymeren $[TBPFe(dib)]_n$ (14) gelang zu-

sätzlich anhand der vom Koordinationszustand abhängigen Verschiebung der CN-Valenzfrequenz des extraplanaren Liganden dib.

Die Darstellung einer $TBPFe^{III}$-Verbindung aus TBPFe (9) oder durch direkte Synthese ist nicht gelungen.

Die Synthesen von peripher substituierten Tetrabenzoporphyrinen wurden ausgehend von der ebenfalls neu dargestellten 4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27) bzw. 4,5-Dichlor-o-acetylbenzoesäure (37) versucht. 27 reagiert in guten Ausbeuten zu TTBPZn (31), aus dem $TTBPH_2$ (32), $TTBPFe(py)_2$ (33) und TTBPFe (34), jedoch in nicht befriedigender Reinheit, hergestellt wurden (s.Seite 90).

Das erstmalig in eigenen früheren Arbeiten[151,242] beschriebene $[PcGeS]_n$ (17) konnte durch eine weitere Synthese bezüglich seiner Identität abgesichert werden. Zusätzlich wurde das ebenfalls polymere $[PcGe(DTHQ)]_n$ (18) synthetisiert. Es zeigt als Folge des großen Interringabstandes der Phthalocyanineinheiten eine um 5 Größenordnungen schlechtere Leitfähigkeit als 17.

Erstmalig wurde die Carbodiimidfunktion als Brückenligand in einem okteadrisch koordinierten Metallkomplex verwendet. Das polymere $[PcGe(NCN)]_n$ (19) wurde durch thermische Abspaltung von H_2NCN aus dem ebenfalls neuen monomeren $PcGe(NCNH)_2$ (20) erhalten (s.Seite 108). 20 entsteht aus $PcGe(OH)_2$ in einer Schmelze von Cyanamid. Die IR-Spektroskopie war die aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung von 19 und 20.

Von $TBPFe(py)_2$ wurde eine elektrische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ $S \cdot cm^{-1}$ bestimmt. Sie steigt beim ligandenfreien TBPFe (9) ebenso wie bei dem polymeren $[TBPFe(dib)]_n$ (14) um 3 Größenordnungen auf $2 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$. 9 und 14 ließen sich mit Iod oxidativ dotieren. Dabei entstanden die bis $120^{o}C$ stabilen Verbindungen

$TBPFeI_{1,5}$ und $[TBPFe(dib)I_{1.7}]_n$ mit Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-2}$ bzw. $9 \cdot 10^{-3}$; die gemessen Aktivierungsenergien betragen 0,18-0,13 eV bzw. 0,28 eV.

Die Cyanamide $[PcGe(NCN)]_n$ (19) und $PcGe(NCNH)_2$ (20) ließen sich ebenfalls zu stabilen Verbindungen dotieren, wodurch bei 20 ein Anstieg der Leitfähigkeit über 8 Größenordnungen bis zu $\sigma_{RT} = 2 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot cm^{-1}$, bei 19 über 4 Größenornungen auf $\sigma_{RT} = 4 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$ beobachtet wurde.

7 Experimenteller Teil

7.1 Vorbemerkungen

Spektroskopische bzw. analytische Daten der synthetisierten Verbindungen werden nur aufgenommen, wenn sie nicht aus Tabellen oder Abbildungen vorheriger Kapitel zu entnehmen sind.
Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigert.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie:
Pye Unicam SP 1000; Perkin Elmer 398
Die Spektren wurden von Substanzfilmen oder Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten und von KBr-Preßlingen aufgenommen.

FIR-Spektroskopie:
Bruker IFS 114c
Die Spektren wurden als Polyethylen-Preßlinge (PE) aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie:
Beckman Acta M-VII
Lösungsmittel: $CHCl_3$, Pyridin oder Chinolin.

Massenspektroskopie:
Varian MAT 711
Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 7o eV
FD: 60°C.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie:

^{1}H: Varian EM 360 (60 MHz); Bruker WH 90, HFX 90 (90 MHz); Bruker WM 400 (400 MHz)

^{13}C: Bruker WM 400 (100,6 MHz)

Lösungsmittel: $CDCl_3$, Aceton-D_6, Pyridin-D_5

Interner Standard: TMS oder $CDCl_3$.

TG/DTG/DTA:

Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429

Trägergas: Stickstoff (20 ml/min, bei dotierten Proben: 40 ml/min)

DTA-Standard: Al_2O_3.

Elementaranalysen

C, H, N: Carlo Erba Elemental Analyzer 1104.

Cl: merkurimetrische Titration (Schöninger Aufschluß[370])

I: nach Leipert[371]

S: nach Wagner[372]

Leitfähigkeitsmessung

Zwei-Kontakt-Meßzelle: Nachbau nach der in loc.cit.364 beschriebenen Anordnung

Vier-Kontakt-Meßzelle: Eigenbau[373]

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A

Konstantstromquelle: Eigenbau[250,256]

Strom- bzw. Spannungsmeßgeräte: Keithley 150 B und 177. Zur Messung des Spannungsabfalls im Vierkontakt-Experiment (vergl. Abb. 49) wird das Digitalmultimeter Keithley 177 (Eingangswider-

stand $10^7\ \Omega$) in Verbindung mit einem vorgeschalteten hochohmigen Differenzverstärker ($10^{12}\Omega$) betrieben.

Flash-Säulenchromatographie[246,247)]

Säulen: a) für Lösungen bis 500 ml: 5 cm Durchmesser, Höhe 60 cm
b) für Lösungen bis 100 ml: 2 cm Durchmesser, Höhe 60 cm

die Druckregler werden mit teflonbeschichteten Kugelschliffen befestigt[375)].

Füllhöhe 20 - 25 cm Kieselgel 40 µm (Merck).

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen danke ich den Damen und Herren:
H.Bartholomä, R.Bretthauer, H.Clement, A.Datz, S.Deger, G.Farag, Dr.W.Hiller, Dr.W.Kobel, A.Krettlow, Prof.Dr.W.Krug, B.Maier, Dr.H.-U.Siehl, W.Stöffler, H.-J.Wurmstich.

7.2 Ausgangsverbindungen

Synthesen und Umsetzungen metallorganischer Verbindungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die bei den Umsetzungen verwendetetn Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren [376)] getrocknet und unter Stickstoff destilliert; Chloroform wurde zusätzlich durch basisches Aluminiumoxid geleitet.

Die im experimentellen Teil nicht gesondert erwähnten Chemikalien wurden von den Firmen EGA, Merck, Fluka, Riedel-de Haën und Alfa-Ventron bezogen.

Nach Literaturvorschriften wurden Phenylisocyanid[377], Isoindolinon-3-essigsäure[187], N,N'-(p-Phenylen)diformamid[262], t-Butyl-phthalsäureanhydrid (28)[329], 1,3-Diimino-4-t-butyl-1,3-dihydroisoindol [361,378], Dichlorophthalocyaninatogermanium(IV) (45)[242,382], Dihydroxyphthalocyaninatogermanium(IV) (42)[242,382], und Dibromophthalocyaninatogermanium(IV) (43)[242,383] synthetisiert.

Bei der Darstellung des metallfreien Phthalocyanins PcH_2 (5) wurde in parallelen Ansätzen festgestellt, daß das in der Literatur[242,243] beschriebene Einleiten von Ammoniakgas zu gleichen Ausbeuten führt wie ohne Ammoniakeinleitung.

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von
o-Acetylbenzoesäure (Acetophenon-2-carbonsäure) (23)[327]
4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27)
3,4-Dichlor-o-acetylbenzoesäure (37)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit kühlbarem Tropftrichter, KPG-Rührer und Intensivkühler mit Trockenrohr werden 15,7g (0,65 mol) Magnesiumspäne in 80 ml Ether vorgelegt. Kühler und Tropftrichter werden mit -15 bis -10°C kaltem Methanol gekühlt. Methylmagnesiumbromid wird nach der üblichen Methode durch Zutropfen von 81,6 g (0,86 mol) Methylbromid in 200 ml Ether hergestellt. Dann wird der Tropftrichter durch einen Pulvertrichter ersetzt, um langsam 67,0 g (0,37 mol) wasserfreies Cadmiumchlorid zuzugeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung des Dimethylcadmiums mit einem Eisbad gekühlt und 0,34 mol des entsprechenden Anhydrids unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 min zugegeben. Anschließend wird 1,5 h unter

leichtem Rückfluß gekocht; dabei entsteht ein gummiartiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit weiteres Rühren verhindert. Das Gemisch wird wieder im Eisbad abgekühlt und mit einem leichten Überschuß 10%-iger Schwefelsäure hydrolysiert. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherlösungen werden mit einem geringen Überschuß 10%-iger Natriumcarbonatlösung versetzt, um das Produkt als Natriumsalz herauszulösen. Anschließend wird wieder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Aufarbeitung der verschiedenen Ketosäuren ist unterschiedlich:

23: Der Hauptteil des Produktes fällt beim Ansäuern aus und wird abfiltriert. Das Fitrat wird zweimal mit Ether extrahiert und die Etherphasen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand zusammen mit dem Rückstand der Säurefällung aus Petrolether 60/90 umkristallisiert.

Ausbeute: 30,9 g (62%) farblose Kristalle

Smp.: 115°C (Lit.:114-115°C)

^{1}H-NMR- und IR-Spektren sind mit den in der Literatur[384,385] abgebildeten Spektren identisch.

27: Die schwefelsaure Lösung wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand bei 200°C und 0,13 Pa kugelrohrdestilliert.

Ausbeute: 28,0 g (57%) farblose klebrige Masse

$C_{13}H_{16}O_3$ Ber.: C 70,89 H 7,32

(220,3) Gef.: C 71,07 H 7,39

IR-Spektrum: s.Abb. 36.

^{1}NMR-Spektrum: (s.Abb. 37) (90MHz; $CDCl_3$) [ppm] = 7,4-7,7 m, 3 H (Ar-H); 5,0 s, 1 H (O-H); 2,0 s, 3 H ($-CH_3$; 1,3 s, 9 H (t-Bu).

Massenspektrum: s.Abb 38.

37: Das Filtrat der angesäuerten Natriumcarbonatlösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit 1,4 l Toluol zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Als Rückstand verbleiben 6,0 g 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid. Das Produkt erhält man durch Abkühlen des Filtrats und reinigt durch eine zweite Umkristallisation aus Toluol.

Ausbeute 42,3 g (53 %) farblose Kristalle, Smp.: 176°C

$C_9H_6Cl_2O_3$ Ber.: C 46,38 H 2,60 Cl 30,43

(233,0) Gef.: C 46,51 H 2,54 Cl 30,62

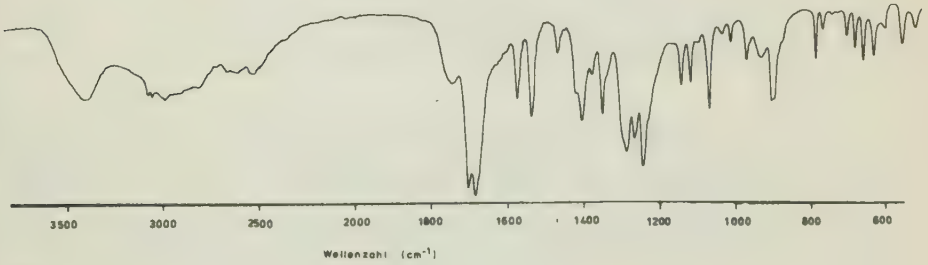


Abb. 52: IR-Spektrum (KBr) von 37

^{1}H-NMR-Spektrum s. Abb. 41.

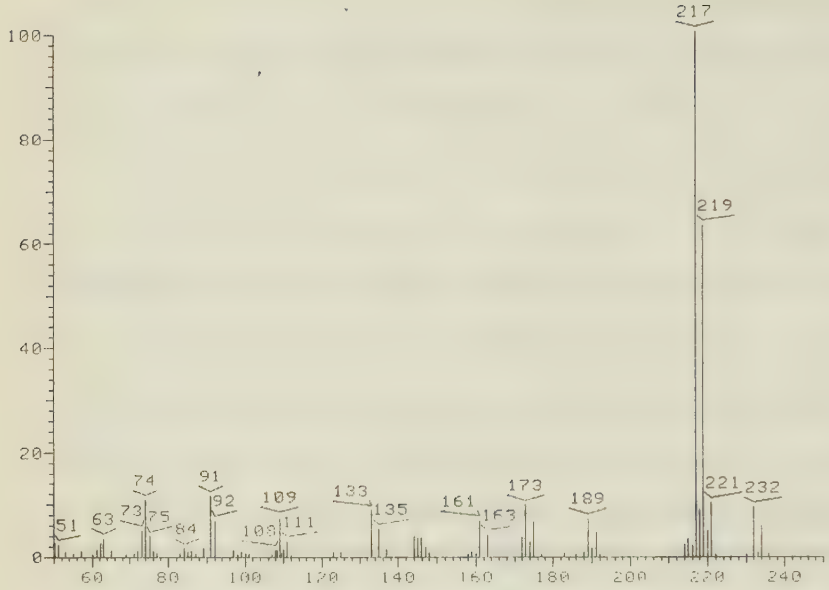


Abb. 53: Massenspektrum von 43

7.2.2 3-Oxo-$\Delta^{1,\alpha}$-phthalanessigsäure (Phthalylessigsäure)[239,379]

210 g (1,42 mol) Phthalsäureanhydrid werden mit 140 g (1,42 mol) Kaliumacetat und 280 ml Acetanhydrid 15 min bei 150°C gerührt. Das braune Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen zu einer zähen Masse, die zur Hydrolyse 3 h in 700 ml Wasser gerührt wird. Das braun-gelbe Rohprodukt wird abgesaugt (D3), mit heißem Wasser und anschließend solange mit Ethanol gewaschen,

bis das Lösungsmittel klar abläuft. Die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol ausfallenden farblosen Kristalle werden mit Ethanol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 21 %

Smp.: 270°C (Zers. - CO_2) (Lit.: 278°C[385])

$C_{10}H_6O_4$	Ber.:	C 63,16	H 3,18
(190,2)	Gef.:	C 63,06	H 3,11

IR (KBr), [cm^{-1}] = 2900, 1800, 1700, 1650, 1600, 1470, 1430.

MS, m/e (rel.Int.) = 190 (100%, M^+); 173 (52%, $C_{10}H_5O_3^+$): 146 (64%, $M^+ - CO_2$); 134 (8%, $C_8H_6O_2^+$); 121 (14%, $C_6H_5\text{-}CO_2^+$); 105 (68%, $C_6H_5\text{-}CO^+$); 89 (38%, $C_6H_4\text{-}CH^+$); 76 (78%, $C_6H_4^+$).

7.2.3 3-Oxo-$\Delta^{1,\alpha}$-isonindolinessigsäure (3-Carboxymethylenphthalimidin)[205]

40 g (0,21 mol) Phthalylessigsäure werden in 40 ml konzentriertem Ammoniak und 400 ml Wasser 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration versetzt man die Lösung mit einem leichten Überschuß halbkonzentrierter Salzsäure und rührt eine weitere Stunde, wobei das Produkt in weissen Flocken ausfällt. Nach dem Neutralwaschen trocknet man im Exsikkator über P_4O_{10}.

Smp.: 215°C (Zers., -CO_2)

$C_{10}H_7NO_3$	Ber.:	C 63,48	H 3,73	N 7,40
(189,2)	Gef.:	C 63,30	H 3,70	N 7,51

IR (KBr), [cm^{-1}] = 3380, 3250, 1750, 1730, 1700, 1670, 1610, 1465, 1380, 1300.

MS, m/e (rel.Int.) = 189 (100%, M^+); 171 (56%, $M^+ - H_2O$); 145 (18%, $M^+ - CO_2$); 130 (88%, $C_8H_4NO^+$).

^{1}H-NMR (90 MHz; DMSO-d_6): [ppm] = 12,5 s (O-H); 10,25 s (N-H)
8,03-7,50 m (4 Ar-H); 5,95 s (Benzyl-H).

7.2.4 Synthese von 1,2,4,5-Tetrazin[319)]

Dihydrotetrazin-3,6-dicarbonsäure

Zu einer Lösung von 160 g Natriumhydroxid in 240 ml Wasser werden bei 90°C innerhalb 1 h unter Rühren 100 g (0.88 mol) Diazoessigsäureethylester zugetropft, wobei sich ein ockerfarbener Niederschlag bildet. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung in 0.5 l 96% Ethanol eingerührt. Der Alkohol wird dekantiert und dieser Waschvorgang fünfmal wiederholt. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und auf Filterpapier an der Luft getrocknet. Ausbeute an Na-Salz: 104 g gelbes Pulver (enthält wahrscheinlich noch Feuchtigkeit; vgl. Lit.[319)]).

Die freie Säure wird aus dem Na-Salz hergestellt, indem man das Salz langsam in 650 g kalte, 4.3 M Schwefelsäure einrührt. Der entstehende gelbe Brei wird 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen und dann abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 3 x 15 ml Eiswasser gewaschen und auf Filterpapier an der Luft getrocknet. Ausbeute: 51 g (67%) gelbes Pulver.
IR(KBr), [cm^{-1}] = 3460 (OH), 3320 (NH), 1650 (C=O), 1438, 1410, 1220, 980, 920, 833, 802, 730.

s-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure

In 370 ml Wasser werden zuerst 51 g wasserfreies Natriumacetat und dann 51 g (0,30 mol) der Dihydrotetrazin-3,6-di-carbonsäure gelöst. Zu der auf 10^{o} C gekühlten Lösung werden 55 g (0,8 mol) Natriumnitrit, gelöst in 110 ml Wasser, innerhalb 45 min zugetropft. Unter Bildung von nitrosen Gasen färbt sich die Reaktionslösung karminrot. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, 50 ml 10% Essigsäure zugegeben und nach einer weiteren Stunde wird die Lösung in 2 l 96% Ethanol eingegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 100 ml 50 proz. Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 62,6 g (98%) Natriumsalz der Tetrazin-3,6-dicarbonsäure (karminrotes Pulver).

Die freie Säure erhält man, indem man 62 g (0,29 mol) des Natriumsalzes in 850 ml Wasser löst, diese Lösung auf 10^{o} C kühlt, und unter intensivem Rühren 150 ml 6 N HCL in 7-8 min zugibt. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich und fällt als dunkelroter Niederschlag aus. Dieser wird sofort abgesaugt, mit 3 x 10 ml Eiswasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute: 31,0 g (63%) rotes Pulver, Fp.: 155^{o}C (Zersetzung zu Tetrazin).

IR(KBr), [cm^{-1}] = 3460 (OH), 1740 (C=O), 1475, 1360, 1312, 1290, 1239, 930, 900sh, 798.

1,2,4,5-Tetrazin

In eine Sublimationsapparatur wird eine innige Mischung aus 1 Volumenteil Tetrazindicarbonsäure und 5 Volumenteilen gut getrocknetem Seesand eingebracht und mit einer 5 mm hohen Schicht Seesand abgedeckt. Zwischen 140 und 150° C beginnt die Decarboxylierung und die roten Dämpfe des Tetrazins schlagen sich als rote Kristallenadeln am Kühlfinger nieder. Nach etwa 15 min ist die Reaktion beendet. In mehreren Umsetzungsreaktionen wurden so aus 30 g der Tetrazindicarbonsäure 2.8 g s-Tetrazin (19%) als leicht zersetzliche, dunkelrote Kristallnadeln erhalten.

Auf die eingesetzte Menge Diazoessigsäureethylester berechnet beträgt die Gesamtausbeute 7,8% (Lit.: 24%), Smp. 91°C (subl.).
IR (CCl_4), [cm^{-1}] = 1440, 1203, 1105, 890.
^{1}H-NMR (60 MHz; CCl_4) [ppm] = 10,3.

7.2.4 Tetrabenzoporphyrinatozink TBPZn (24)

Methode a)[123,188]: 20 g (0.12 mol) o-Acetylbenzoesäure (Acetophenon-2-carbonsäure) (23), 10 g Harnstoff, 1 g Natriumhydroxid und 30 g Zinkazetatdihydrat werden innig verrieben und zusammen mit 10 g Molekularsieb (4 Å) in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer (Ni-Cr-Ni-Thermoelement) möglichst auf 400°C erhitzt. Dazu wird der Kolben in eine mit voller Leistung vorgeheizte Pilzheizhaube gebracht. Nach kurzer Zeit entsteht eine weinrote Schmelze, die sich langsam verdunkelt. Wenn der Schmelzkuchen völlig erstarrt ist, wird die Temperatur noch 1 h beibehalten und dann auf RT abgekühlt. Das nun schwarze Rohpro-

dukt wird zermörsert und je zweimal mit Wasser und Petrolether 30/50 gewaschen. Der Rückstand wird mit 300 ml Pyridin unter Stickstoff im Soxhlet extrahiert bis das Eluat farblos abläuft. Die dunkelgrüne Lösung wird in 1 l Ether gegeben und nach 30 min filtriert. Nach Konzentration auf 200 ml wird durch Flashchromatographie mit Pyridin gereinigt, auf ca. 10-20 ml eingeengt, mit 600 ml Methanol gefällt und anschließend im Hochvakuum bei 140°C getrocknet.
Ausbeute: 4,19 g (24%) blaues Pulver.
Diese Reaktion kann genauso mit 15 g Ammoniumcarbonat anstelle von Harnstoff durchgeführt werden.

Methode b): 9 g (47,6 mmol) 3-Carboxymethylenphthalimidin (25), 9 g Zinkacetat-Dihydrat und 10 g Molekularsieb werden wie bei Methode a) beschrieben möglichst schnell auf 360° erhitzt (innerhalb von 10 min). Nach Ende der Blasenbildung (ca. 20-30 min) wird das Reaktionsgemisch noch auf 400° C erwärmt, um Verunreinigungen zu pyrolysieren. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.
Ausbeute 3,91 g (57%)

Methode c): Nach der Literaturvorschrift[189)] ausgehend von 3-Carboxymethylenphtalimidin
Ausbeute: 21% (Lit.: 28%)

Methode d): 3,5 g (18,3 mmol) Isoindolinon-3-essigsäure und 52 g (23,6 mmol) Zinkacetatdihydrat werden innig verrieben und in einem waagrechten Glasrohr mit Glasfritte (D2) in einem Sublimationsofen in Argonstrom 4 h auf 360° C und anschließend 1 h auf

400° C erhitzt. Die Schmelzen von drei gleichen Ansätzen werden vereinigt und wie bei Methode a) aufgearbeitet.

Ausbeute: 316 mg (4%).

Das Produkt läßt sich mit über 90% Verlust bei 550° C im Argonstrom bei 1,3 Pa (0,01 torr) sublimieren.

$C_{36}H_2ON_4Zn$	ber.:	C: 75,33	H: 3,51	N: 9,76
(573,9)	gef.:	C: 75,39	H: 3,30	N: 9,47

IR-Spektrum: s.Abb. 22

FIR-Absorptionen: s.Tab. 7

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Abb. 15 und Tab. 5

^{13}C-NMR-Spektrum: s.Abb. 20

MS, m/e (rel.Int.) = 572 (40%, M^+); 286 (28%, M^{2+}).

7.2.5 Tetrabenzoporphyrin

Methode a)[206,192,238]: 1,8 g (2,9 mmol) TBP Zn(24) werden in 200 ml konz. Schwefelsäure heftig gerührt. Dabei leitet man 1 h lang HCl-Gas durch die Lösung. Falls sich das Ausgangsprodukt noch nicht vollständig gelöst hat, wird noch etwas Schwefelsäure zugesetzt. Nach 4 h versetzt man die olivgrüne Lösung mit 1 kg Eis und filtriert über eine D4-Glasfritte. Der Rückstand wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Dann wird sooft mit jeweils 100 ml Aceton gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und anschließend im Hochvakuum bei 150°C getrocknet.

Methode b)[207,380]: 500 mg (0,8 mmol) TBPZn (24) werden in 25 ml Chloroform suspendiert. Beim Zutropfen von 12,5 ml Trifluor-

essigsäure erhält man eine tiefgrüne Lösung , die 1 h bei RT gerührt wird. Das Produkt wird mit 500 ml 50% wässrigen Ethanol ausgefällt und die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die Reinigung erfolgt wie bei Methode a).

Ausbeute: 1,4 g (87%) dunkelblaues Pulver

Dieses Produkt kann im Hochvakuum bei 600° C im Argonstrom mit einer Ausbeute von 20% des eingesetzten Rohproduktes sublimiert werden.

$C_{36}H_{22}N_4$	ber.:	C 84,88	H 4,34	N 10,97	S -
(510,6)	gef.:	C 81,77	H 4,39	N 10,68	S 0,00

MS, m/e (rel.Int.) = 510 (100%, M^+); 255 (54%, M^{2+});

Bei einigen Ansätzen treten auch Massen größer als m/e = 510 auf, die von Verunreinigungen stammen können. Sie sind jedoch nicht reproduzierbar.

IR-Spektrum: s.Abb. 23

FIR-Absorptionen: s.Tab. 7

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 31

MS, m/e (rel.Int.) = 510 (100%, M^+); 255 (30%, M^{2+}).

7.3 Tetrabenzoporphyrinatoeisen (II) - Verbindungen

7.3.1 Bis(pyridin)tetrabenzoporphyrinatoeisen (II) $TBPFe(py)_2$ (10a)

4 g (7,7 mmol) $TBPH_2$ (6), 20 g Anthracen und 4 ml (153 mmol) Pentacarbonyleisen werden in einem 50 ml Stickstoffkolben mit Rückflußkühler und Quecksilberendventil in einem vorgeheizten Ölbad 6 h bei 280° C gerührt. Nach 1 h werden weitere 2 ml

Pentacarbonyleisen zugegeben. Aus dem auf Raumtemperatur abgekühlten Schmelzkuchen wird das Anthracen mit Essigsäure in einem Soxhletextraktor mit Teflonhülse herausgelöst. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 50 ml Methanol gewaschen und noch feucht (nach dem Trocknen brennt an der Luft eventuell noch vorhandenes, überschüssiges Eisen ab!) unter Stickstoff im Soxhlet mit 300 ml Pyridin extrahiert bis das Eluat farblos abläuft. Die dunkelgrüne Lösung wird in 600 ml Ether gegeben und nach 30 min filtriert. Nach Konzentration auf 200 ml wird durch Flashchromatographie mit Pyridin gereinigt, eingeengt und im Hochvakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (62%) leuchtend violettes Pulver.

Diese Reaktion kann genauso mit 5 g frisch dargestelltem Eisen(II)acetat[381] durchgeführt werden.

$C_{46}H_{30}N_6Fe$	ber.:	C 76,46	H 4,18	N 11,63
(722,6)	gef.:	C 76,13	H 4,16	N 11,46

IR-Spektrum: s.Abb. 12

FIR-Absorptionen: s.Tab. 7

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

FD-MS, m/e (rel.Int) = 564 (100%, $TBPFe^+$).

TG/DTA: s.Abb. 13

7.3.2 Tetrabenzoporphyrinatoeisen (II) TBPFe (9)

$TBPFe(py)_2$ (10a) wird in einer Trockenpistole im Hochvakuum 2 h auf 180° C erhitzt. Man erhält ein dunkelblaues an der Luft stabiles Pulver.

$C_{36}H_{20}N_4Fe$	ber.:	C 76,61	H 3,57	N 9,93
(564,4)	gef.:	C 76,03	H 3,31	N 9,34

IR-Spektrum: s.Abb. 12

FIR-Absorptionen: s.Tab. 7

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Abb. 12 und Tab. 5

^{13}C-NMR-Spektrum: s.Abb. 21

7.8.3 Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden

7.8.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für

Bis(t-butylisocyanid)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (11a)

Bis(benzylisocyanid)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (11b)

Bis(cyclohexylisocyanid)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (11c)

In einem zuvor mit Stickstoff gespülten Septumfläschchen werden 0,28 g (0,5 mmol) TBPFe (9) im 20-fachen Überschuß des Liganden bei 60° C suspendiert (Phenylisonitril wird unmittelbar vor der Reaktion distilliert). Nach 24 h wird die Reaktionslösung mit Methanol aufgenommmen, der Niederschlag abzentrifugiert, mit 200 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 50° C getrocknet. 11b wird zusätzlich durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) mit $CHCl_3$ als Eluationsmittel gereinigt. 11c wird anstelle von Methanol mit Petrolether 60/90 gefällt.

11a: Ausbeute 76% mikrokristallines blaues Pulver

$C_{46}H_{38}N_6Fe$	ber.:	C 75,61	H 5,24	N 11,50
(730,6)	gef.:	C 76,00	H 5,40	N 11,89

IR-Spektrum: s.Abb. 24

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

TG/DTA: s.Abb. 29

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Abb. 19 und Tab. 5

11b: Ausbeute 45% feine dunkelblaue Kristalle

$C_{50}H_{30}N_6Fe$	ber.:	C 77,91	H 3,92	N 10,91
(770,72)	gef.:	C 77,50	H 3,99	N 11,17

IR-Spektrum: s.Abb. 25

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Tab. 5

11c: Ausbeute 31% blaues Pulver

$C_{50}H_{42}N_6Fe$	ber.:	C 76,72	H 5,41	N 10,74
(782,7)	gef.:	C 76,23	H 5,45	N 11,04

IR-Spektrum: s.Abb. 26

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Tab. 5

7.3.3.2 1,4-Diisocyanobenzol

5 g (30,5 mmol) N,N'-(p-Phenylen)diformamid werden in 21 ml Triethylamin und 23 ml Methylenchlorid suspendiert. Bei 0° C werden innerhalb 45 min 6,1 g (61 mmol) Phosgen, gelöst in 32 ml Toluol, zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die

braune Reaktionslösung mit 30 ml Wasser versetzt, die wässrige Phase mit Hilfe eines hydrophobierten Filters abgetrennt und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30°C entfernt. Das braune Rohprodukt wird durch Hochvakuumsublimation (0,13 Pa, 60°C) gereinigt.

Ausbeute: 2,6 g (67%) 1,4-Diisocyanobenzol; farblose Nadeln, Smp. 95°C (langsame Zersetzung).

$C_8H_4N_2$	ber.:	C 74,99	H 3,15	N 21,87
(128,1)	gef.:	C 75,08	H 3,21	N 21,79

IR (KBr), [cm^{-1}] = 448, 528, 631, 673, 851, 1028, 1183, 1287, 1482, 1503, 2130, 3040, 3090.

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): [ppm] = 7,41 (s, Ar-H).

MS: m/e (rel.Int.) = 128 (100%, M^+); 101(50%, M^+-HCN); 76(15%, $M^+ - C_2N_2$).

7.3.3.3 Bis(1,4-Diisocyanobenzol)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (11d)

In einer Lösung von 1 g (7,8 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol in 30 ml Chloroform werden 0,22 g (0,4 mmol) TBPFe (9) suspendiert und das Gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die tiefgrüne Lösung filtriert (Glasfritte D4) und das Produkt mit 120 ml Petrolether 30/50 ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (46%) blaues Pulver

$C_{52}H_{28}N_8Fe$ ber.: C 76,10 H 3,44 N 13,66
(820,7) gef.: C 75,89 H 3,48 N 13,01

IR-Spektrum: s.Abb. 27

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Abb. 18 und Tab. 5

7.3.3.4 (μ-1,4-Diisocyanobenzol)-tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (14)

282 mg (0,50 mmol) TBPFe (9) und 70 mg (0,55 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol werden bei 60°C Badtemperatur 3 d in 30 ml Chloroform gerührt. Anschließend wird abzentrifugiert, dreimal mit Aceton gewaschen und bei 60°C in Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,35 g (81%) blaues Pulver

$C_{52}H_{28}N_8Fe$ ber.: C 76,30 H 3,49 N 12,14
(820,7) gef.: C 76,11 H 3,48 N 11,99

IR-Spektrum: s.Abb. 28

FIR-Absorptionen: s.Tab 7

7.3.4 Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Komplexe mit N-Donorliganden

7.3.4.1 Versuche zur Darstellung von Bis(pyrazin)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (13)

Methode a) 0,56 g (1 mmol) TBPFe oder 0,72 g (1 mmol) TBPFe-$(py)_2$ und 2 g (25 mmol) Pyrazin werden in einem zuvor mit Stick-

stoff gespülten fest verschlossenen Septumglas 3 d bei 80°C gerührt. Aus dem pulverisierten Schmelzkuchen wird das überschüssige Pyrazin bei 50°C im Hochvakuum absublimiert oder mit Methanol ausgewaschen.
Ausbeute: 0,67 g violettes Pulver.

Methode b) In eine Lösung von 4 g (50 mmol) Pyrazin in Chloroform werden 0,56 g (1 mmol) TBPFe oder 0,72 g (1 mmol) TBPFe-$(py)_2$ eingetragen und die Suspension 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die tiefgrüne Lösung wird bei RT zur Trockene eingeengt, mehrfach mit 30 ml Methanol gewaschen und bei RT im Hochvakuum 6 h getrocknet.
Ausbeute: 300 mg violettes Pulver

Methode c) 1 g des gewaschenen Rohproduktes von TBPFe (10a) wird mit 3 g Pyrazin in 100 ml Chloroform 20 h zum Sieden erhitzt und anschließend abfiltriert (D4). Das grüne Filtrat wird wie unter b) beschrieben aufgearbeitet.
Ausbeute: 160 mg violettes Pulver.

Der blaue Filtrationsrückstand (0,57 g) besteht aus einem Gemisch von TBPFe (9) und dessen pyz-Addukten (IR). Nach Flashchromatogaphie mit Pyridin kann man daraus 0,4 g reines 9 gewinnen.

$C_{44}H_{24}N_8Fe$	ber.:	C 72,93	H 3,89	N 15,47
(724,6)	gef.:	C 72,49	H 3,81	N 12,05

IR-Spektrum s.Abb.: 33
FIR (PE) [cm^{-1}] = 145, 153, 213, 339, 416, 436, 586, 630.

TG/DTA s.Abb.: 34

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

7.3.4.2 Versuche zur Darstellung von (Pyrazin)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (15)

0,56 g (1 mmol) TBPFe und 1 g (12,5 mmol) Pyrazin werden in 20 ml Aceton 10 d unter Rüchfluß gerührt. Beim Abfiltrieren (D4) ist das Filtrat durchsichtig grün. Der Rückstand wird mehrfach mit Methanol gewaschen und bei RT im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 0,56 g, dunkelblaues Pulver, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Laut IR-Spektrum enthält das Produkt noch Aceton als Kristallsolvens.

$C_{40}H_{24}N_6Fe$	ber.:	C 74,54	H 3,75	N 13,04
(644,5)	gef.:	C 74,51	H 3,85	N 12,10

IR-Spektrum s.Abb. 33

FIR (PE) [cm^{-1}] = 248, 256, 265, 272, 282, 318, 430, 628.

7.3.4.3 Bis(pyridazin)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (13)

0,28 g (0,5 mmol) TBPFe werden in 2 ml Pyridazin 1 d bei RT gerührt. Die tiefgrüne Lösung wird in 30 ml Chloroform eingetragen, über 2 cm basisches Aluminiumoxid filtriert und bei RT im Hochvakuum eingeengt.
Ausbeute: 0,21 g (58%) violettes Pulver

$C_{44}H_{28}N_8Fe$	ber.:	C 72,93	H 3,89	N 15,47
(724,6)	gef.:	C 72,53	H 3,70	N 14,99

IR-Spektrum: s.Abb. 35

TG/DTA: 22,0% (ber.: 22,1%) Masseverlust zwischen 90 und 180°C, max. bei 135°C, endotherm.

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 32

7.4 Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System

Die IR-Spektren und die Elementaranalysen zeigen, daß die Produkte dieser Verbindungsklasse nicht in reiner Form anfallen. Paramagnetische Verunreinigungen verhindern die Aufnahme von NMR-Spektren.

7.4.1 2,7,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatozink (31)

22 g (0,1 mol) 4(5)-t-Butyl-o-acetylbenzoesäure (27) 10 g Harnstoff, 30 g Zinkacetat-Dihydrat, 1 g Natriumhydroxid und 10 g Molekularsieb werden wie bei TBPZn beschrieben bei 350°C 3 h lang zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt (28,0 g - Molekularsieb nicht mitgerechnet) wird 30 h im Soxhlet mit Aceton extrahiert. Das Eluat wird bis auf 5 ml eingeengt und das Produkt mit 50 ml Wasser ausgefällt. Der Rückstand wird nacheinander mit 100 ml 1 N Salzsäure und 100 ml 2 N Natronlauge je 2 h bei 80°C gerührt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Aceton (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe I) und Flashchromatographie mit Pyridin. Getrocknet wird 2 h bei 150°C im Hochvakuum.

Ausbeute: 5,93 g (30%) blaues Pulver

$C_{52}H_{52}N_4Zn$	ber.:	C 78,23	H 6,57	N 7,02	
(798,4)	gef.:	C 79,08	H 6,21	N 6,17	

IR-Spektrum: s.Abb. 39

UV-VIS-Spektrum: s.Abb. 40

FD-MS ($CHCl_3$), m/e = 798 (M^+) und bei kleineren Massen einige nicht reproduzierbare Peaks mit rel.Int. kleiner 4%.

7.4.2 2,7,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrin (32)

1 g (1,25 mmol) TTBPZn (31) werden 2 h bei RT in 180 ml konz. Schwefelsäure gerührt, auf 500 g Eis gegossen, abfiltriert (D4) mit Wasser neutral gewaschen und anschließend zweimal mit THF flashchromatographiert.

Ausbeute: 0,80 g (87%) violette, nadelförmige Kristalle

DC auf Al_2O_3:	Chloroform	R_f = 1,0 (teilweise Zersetzung)				
	THF	R_f = 0,8				
	Pyridin	R_f = 0,9 (geringe Zersetzung)				
$C_{52}H_{54}N_4$	ber.:	C 84,97	H 7,41	N 7,62	S -	
(735,0)	gef.:	C 81,82	H 7,25	N 6,13	S 0,21	

IR-Spektrum: s.Abb. 39

UV/VIS-Spektrum: s.Abb. 40

FD/MS ($CHCl_3$), m/e = 735 (M^+) und bei kleineren Massen einige nicht reproduzierbare Peaks mit rel. Int. kleiner 4%.

7.4.3 Bis(pyridin)tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (33)

1,5 g (2,04 mmol) $TTBPH_2$ (32) und 3 ml (23 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie bei $TBPFe(py)_2$ beschrieben in 20 g Anthracen 2 h bei 280°C umgesetzt. Nach 1 h werden weitere 0,5 ml Pentacarbonyleisen zugegeben. Das Anthracen wird bei 135°C im Hochvakuum absublimiert (2 d) und das schwarze Rohprodukt durch Flashchromatographie mit Pyridin gereinigt, eingeengt und im Hochvakuum 2 h bei 200°C getrocknet. Man nimmt den Rückstand mit 20 ml Pyridin auf, entfernt das Lösungsmittel und trocknet bei 50°C im Hochvakuum.

Ausbeute: 1,10 g (57%) violettes Pulver

$C_{62}H_{62}N_6Fe$	ber.:	C 78,63	H 6,60	N 8,88
(947,0)	gef.:	C 76,61	H 5,77	N 6,87

IR-Spektrum: s.Abb. 39

UV-VIS-Spektrum: s.Abb. 40

FD-MS ($CHCl_3$), m/e = 947 (2%, M^+); 789 (100%, M^+ - 2py) und bei kleineren Massen einige nicht reproduzierbare Peaks mit rel. Int. kleiner 3%.

7.4.4 2,7,16,23-Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II) (34)

0,5 g $TTBPFe(py)_2$ (33) werden über Nacht im Hochvakuum auf 180°C erhitzt.

Ausbeute: quantitativ, dunkelblaues Pulver

$C_{52}H_{52}N_4$	ber.:	C 79,17	H 6,65	N 7,10
(788,8)	gef.:	C 74,26	H 6,41	N 6,00

IR-Spektrum: s.Abb. 39

UV-VIS-Spektrum: s.Abb. 40

FD-MS ($CHCl_3$), m/e = 789 (M^+) und bei kleineren Massen einige nicht reproduzierbare Peaks mit rel. Int. kleiner 5%.

7.5 Synthesen zum Phthalocyaninatogermanium(IV)-System

7.5.1 Phthalocyaninatogermanium(IV)-Schwefel-Verbindungen

7.5.1.1 Triphenylsilanthiol (44)[337]

13 g (50 mmol) Triphenylsilan werden mit 1,6 g sublimiertem Schwefel 15 Std. in 20 ml Decalin gekocht. Nach Abziehen des Decalins im Vakuum versetzt man den öligen Rückstand mit 10 ml PE 60/90, worauf Kristallisation einsetzt. Das mit PE gewaschene Rohprodukt wird aus 30 ml PE und 80 ml Benzol umkristallisiert.
Ausbeute: 10,5 g = 72%
Smp.: 101°C (Lit.: 103°C)
^{1}H-NMR (60 HMz, $CDCl_3$) [ppm] = 7,5 ppm m, 15 H (3 Ph); 1,5 s, 1 H (-SH).

7.5.1.2 Phthalocyaninato-μ-thio-germanium(IV) (17)

Methode a)[242,151] 2,8 g (4,5 mmol) $PcGe(OH)_2$ (42) werden in einen heizbaren 500 ml-Laborautoklaven mit Rührer gebracht. Der Autoklav wird zweimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach erneutem Evakuieren wird Schwefelwasserstoff eingedrückt, bis der Flaschendruck von 1,4 10^6 Pa (14 bar) erreicht ist. Durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff wird das Gas im Autoklaven verflüssigt und anschließend noch fünfmal auf die gleiche Weise Schwefelwasserstoff zukondensiert. Anschließend wird unter Rühren langsam auf 130° C erwärmt, wobei der Druck auf 8 10^6 Pa (80 bar) ansteigt. Nach 2 h Reaktionszeit läßt man über Nacht abküh-

len und bläst vorsichtig den überschüssigen Schwefelwasserstoff ab. Dann wird das Rohprodukt 2 h mit Schwefelkohlenstoff und 16 h mit Aceton im Soxhlet extrahiert und anschließend bei 150°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,6 g (94%) dunkelblaues Pulver.

$C_{32}H_{16}GeN_8S_2$	ber.:	C 62,77	H 2,61	N 18,17	S 5,19
(617.2)	gef.:	C 62,49	H 2,59	N 17,50	S 5,12

Methode b) [151] 0,31 g (0.50 mmol) 42 und 1,5 g Triphenylsilanthiol (44) werden 24 h in 50 ml Chlorbenzol unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wird abfiltriert und wie bei Methode a) beschrieben gereinigt und getrocknet.

Ausbeute: 0.28 g (91%). Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte ergaben übereinstimmende Spektren:

IR (Nujol) [cm^{-1}] = 1610, 1530, 1510, 1430, 1340, 1290, 1170, 1123, 1084, 999, 950, 900, 780, 750, 724.

FIR (PE) [cm^{-1}] = 568, 510, 488, 428, 300, 292, 230, 165.

MS, m/e (rel.Int.) = 618 (24%, $PcGeS^+$), 586 (100, $PcGe^+$), 309 (2,5, $PcGeS^{2+}$), 293 (18, $PcGe^{2+}$).

Saure Hydrolyse von 17: 200 mg 19 werden mit 1 ml konz. Salzsäure in 6 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Rückflußkühler ist mit einem mit wässriger $CdCl_2$-Lösung beschickten Blasenzähler verbunden, in dem nach 3 h ein gelber Niederschlag von CdS auszufallen beginnt. Als Rückstand verbleibt quantitativ $PcGeCl_2$ (45).

Alkalische Hydrolyse von 17: 200 mg 17 werden in einem mit einem mit Blasenzähler verschlossenen Kolben mit 25 ml Pyridin/NH_3 (1,1) 50 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält quantitativ $PcGe(OH)_2$ (42).

7.5.1.3 1,4-Benzoldithiol (Dithiohydrochinon)

Benzolsulfonsäure-p-diazoniumchlorid[338,339]

Die schwach alkalische Mischung aus 81,0 g (0,39 mol) frisch aus Wasser umkristallisierten Sulfanylsäuredihydrat in 500 ml 1 m NaOH und 30,4 g (0,44 mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser wird unter Eiskühlung so langsam in 500 ml 13%-ige HCl eingetropft, daß die Temperatur 8^{o} C nicht übersteigt. Das in farblosen Kristallen ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit Eiswasser, dann mit Ethanol und schließlich mit Ether gewaschen. Bei der Handhabung des trockenen Diazoniumsalzes dürfen wegen der Eyplosionsgefahr keine Metallspatel verwendet werden!
Ausbeute: 50,4 g (54%)
IR (KBr) [cm^{-1}] = 3140 (C-H), 2300 ($-N_2^+$), 1580 (C=C), 1410, 1320, 1300, 1230 (SO_3^-as), 1180, 1120 u. 1110 (SO_3^-sy), 1090, 1040, 1020 u. 1010, 840, 660.
^{1}H-NMR (90 MHz, D_2O) [ppm] = 8,18 u.8,62: 2 Dubletts von Tripletts (J_t = 7,5 Hz, J_d = 9,0 Hz).

1,4-Benzoldisulfonsäuredinatriumsalz[338)]

36,8 g (0,20 mol) 1,4-Benzoldisulfonsäuredinatriumsalz werden in 200 ml (2,4 mol) konz. HCl gelöst und mit 300 ml SO_2-gesättigter Kochsalzlösung suspendiert, abgesaugt und durch Waschen mit Ethanol von den Kupfersalzen befreit. Zur weiteren Reinigung wird aus gesättigter Kochsalzlösung umkristallisiert und mit Methanol chloridfrei gewaschen.

Ausbeute: 44,3 g (7,9%) farblose Kristalle

IR (KBr) [cm^{-1}] = 1590 (C=C), 1490, 1400, 1210 (SO_3^-as), 1140, 1040 (SO_3^-sy), 1010, 820, 750, 650.

1,4-Benzoldisulfonsäuredichlorid[340)]

33,86 g (0,12 mol) 1,4-Benzoldisulfonsäurechlorid und 66 g (0,32 mol) PCl_5 werden in einer Reibschale gut vermischt und in einem Kolben mit 60 cm hohen Steigrohr im Ölbad 2 h lang auf 160°C erhitzt, wobei sich das Gemenge verflüssigt. Das auf 50°C abgekühlte Produkt wird vorsichtig auf 200 g Eis gegossen, wobei von außen zusätzlich mit Eis/Kochsalz gekühlt wird. Das teilweise erstarrte Produkt wird viermal mit Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingeengt und aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 26,4 g (80%) farblose Kristalle, Smp.: 143°C

IR (KBr) [cm^{-1}] = 3070 (C-H), 1410, 1390 (SO_2Cl as), 1200 (SO_2Cl sy), 1190, 1080, 1020, 845.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) = 8,3 ppm s.

1,4-Benzoldithiol (DTHQ)[342]

Die Reaktion erfolgt unter Schutzgas mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln. In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Pulverdosiertrichter wird ein Gemisch aus 30 ml Eisessig, 7,2 g (0,23 mmol) rotem Phosphor und 0,35 g (2,7 mmol) Jod unter Rühren zum Sieden gebracht. Die Heizung wird entfernt und die Lösung durch vorsichtige Zugabe von 13,57 g (49,1 mmol) 1,4-Benzoldisulfonsäurechlorid durch den Pulverdosiertrichter am Sieden gehalten. Dabei ist darauf zu achten, daß keine Joddämpfe durch den Kühler entweichen. Man erhitzt weitere 3 h am Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, gibt dann vorsichtig 25 ml Wasser dazu und erhitzt eine weitere Stunde am Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur eingedampft. Man erhält 5,9 g (85%) gelbes Rohprodukt, das durch Vakuumsublimation bei 100° C gereinigt wird.

Ausbeute: 5,4 g (78%) farb- und nahezu geruchlose Plättchen

Smp.: 97°C (Lit.[341]: 98°C)

IR (KBr) [cm^{-1}] = 2580 (S-H), 1740, 1700, 1490, 1400, 1120, 1020, 820.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) [ppm] = 7,2 s, 4 H; 3,4 s, 2 H (S-H).

7.5.1.4 μ-(1,4-Benzoldithiolato)phthalocyaninatogermanium(IV) (18)

0,31 g (50 mmol) $PcGe(OH)_2$ (42) und 0,30 g (2,1 mmol) DTHQ werden in 50 ml Chlorbenzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Reinigung und Trocknung erfolgt wie bei 19 beschrieben.

Ausbeute 270 mg (74%) blaues Pulver

$C_{38}H_{20}N_8GeS_4$	ber.:	C 62,92	H 2,78	N 15,45	S 8,84
(725,4)	gef.:	C 62,92	H 2,62	N 15,60	S 8,20

IR (Nujol) [cm^{-1}] = 1620, 1510, 1430, 1295, 1170, 1130, 1110, 1085, 1025, 960, 905, 825, 785, 780, 755, 725, 690.

FIR (PE) [cm^{-1}] = 641, 570, 550, 436, 356, 332, 313, 298, 272, 220, 168, 150.

Die saure und alkalische Hydrolysen erfolgen wie bei 19 beschrieben.

7.5.2 Darstellung von Phthalocyaninatogermanium-Cabodiimiden

7.5.2.1 Bis(carbodiimido)phthalocyaninatogermanium(IV) (20)

4 g (6,5 mmol) $PcGe(OH)_2$ (42) werden in einer Schmelze von 20 g mit 1% NaH_2PO_4 stabilisiertem Cyanamid unter Zusatz von 10 ml Ethylacetat möglichst lange (1-5 d) bei einer Ölbadtemperatur von 60°C gerührt.

Vorsicht - bei Temperaturerhöhung besteht Explosionsgefahr durch exotherme Polymerisation des Cyanamids!

Wenn die Schmelze durch Oligomerisation des Cyanamids erstarrt ist, werden die Nebenprodukte mit Wasser und Aceton herausgewaschen. Anschließend trocknet man 2 h bei 130°C im Hochvakuum. Diese Reaktion wird sooft wiederholt, bis das Verschwinden der Ge-OH Schwingung von 50 im IR-Spektrum quantitativen Umsatz beweist. Die Gesamtreaktionsdauer liegt bei ca. 20 d.

Ausbeute 4,0 g (93%), türkisfarbenes Pulver

$C_{34}H_{18}N_{12}Ge$	ber.:	C 61.21	H 2,72	N 25,20
(667,1)	gef.:	C 61,23	H 2.65	N 24,90

IR-Spektrum s.Abb. 45

TG/DTA s.Abb. 46: 260-320°C (max.310°C) 6,0% (ber. für H_2NCN 6,1%) exotherm, ab 350°C kontinuierlicher Masseverlust.

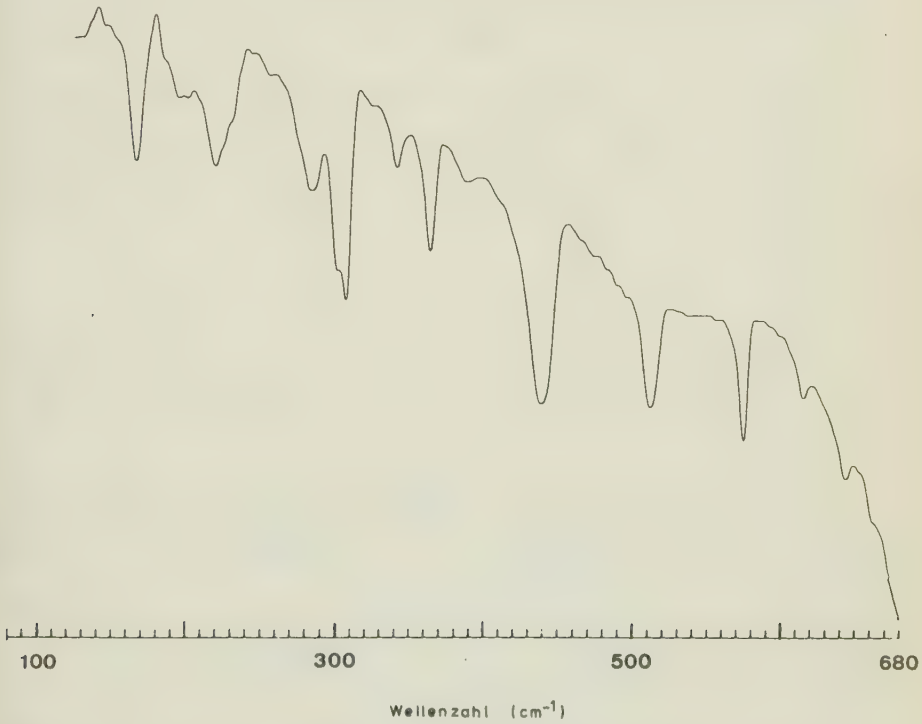


Abb. 54: FIR-Spektrum (PE) von $PcGe(NCNH)_2$ (20)

7.5.2.2 μ-(Carbodiimido)phthalocyaninatogermanium(IV) (19)

$PcGe(NCNH)_2$ (20) wird über Nacht im Metallbad unter Hochvakuum auf 290°C erhitzt.

Ausbeute: quantitativ, blaues Pulver

$C_{33}H_{16}N_{10}Ge$	ber.:	C 63,41	H 2,58	N 22,41
(625,0)	gef.:	C 63.34	H 2,50	N 22.13

IR-Spektrum s.Abb. 47

Abb. 55: FIR-Spektrum (PE) von $[PcGe(NCN]_n$ (19)

7.5.2.3 Weitere Darstellungversuche von Phthalocyaninato-germanium-Carbodiimiden

7.5.2.3.1 Bistrimethylsilylcarbodiimid (46)[348]

Zu einer siedenden Lösung von 54 g (0,5 mol) Thioharnstoffdioxid und 210 g (2,1 mol) Triethylamin in 1,2 l Methylenchlorid

werden 230 g (2,1 mol) Chlortrimethylsilan und anschließend 500 ml PE 30/50 getropft. Das Gemisch wird 2 h am Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf RT filtriert. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer eingeengt und erneut filtriert. Hexamethyldisiloxan destilliert man bei 100°c unter Normaldruck ab, anschließend wird das Produkt bei 40-60°C im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 39,6 g (42%), farblose Flüssigkeit

n_D^{20} = 1,4330 (Lit.[348]: 1,4340, Lit.[349]: 1,4351)

IR (Film) [cm^{-1}] = 2960 (C-H), 2195 (-N=C=N-), 1250, 840, 760, 735.

7.5.2.3.2 Umsetzungen von $PcGe(OH)_2$ (42) mit Bistrimethylsilylcarbodiimid (20)

1,53 g (2,5 mmol) $PcGe(OH)_2$ werden

a) mit 10 g (53,7 mmol) 20 in 50 ml Pseudocumol

b) mit 0,48 g (2,6 mmol) 20 in 50 ml Pseudocumol

c) in 18,5 g (25 ml) 20

1 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wird abfiltriert und der Rückstand über Nacht im Soxhlet mit Aceton extrahiert. Getrocknet wird bei 120°C im Hochvakuum.

In keinem Fall wurden laut IR-Spektren die gewünschten Produkte erhalten.

7.5.2.3.3 Umsetzung von $PcGe(OH)_2$ (42) mit $PcGe(NCNH)_2$ (20)

Methode a) 0.31 g (0,5 mmol) 42 und 0,34 g (0,5 mmol) 20 werden in 10 ml Pseudocumol 2d unter Rückfluß erhitzt und wie unter 7.6.2.2 beschrieben aufgearbeitet.
Laut IR-Spektrum erhält man ein Gemisch der Ausgangsprodukte.

Methode b) Das Produktgemisch von a) wird über Nacht im Hochvakuum auf 300°C erhitzt. Das IR-Spektrum zeigt durch Vergleich mit einer authentischen Probe, daß quantitativ $[PcGeO]_n$ (38b) entstanden ist.

7.5.2.4 Dichloro-tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(IV)[330,378]

8 g (40 mmol) 1,3-Diimino-4-t-butyl-1,3-dihydroisoindol werden in 50 ml Chinolin mit 8,6 g (40 mmol) Germaniumtetrachlorid 6 h auf 240°C erhitzt. Die erkaltete Mischung wird auf eiskalte konz. Salzsäure gegossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert (D4) und mit Wasser neutralgewaschen. Darauf wäscht man mit Aceton und extrahiert anschließend im Soxhlet mit Chloroform. Der tiefblaue Chloroformextrakt wird eingeengt und bei 80°C im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 5,7 g (65%), blaues Pulver

$C_{48}H_{48}N_8Cl_2Ge$:	ber.:	C 65,48	H 5,49	N 12,73	Cl 8,05
(880,5)	gef.:	C 65,19	H 5,33	N 12,89	Cl 7,91

Die IR- und UV/VIS-Spektren stimmen mit denen autentischer Proben überein.

7.5.2.5 Dihydroxy-tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(67)[330,378]

4,4 g (5 mmol) werden 3 d in einer Mischung von 120 ml Pyridin und 120 ml konz. Ammoniak zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert (D3) und mit Wasser neutral gewaschen. Es wird bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,1 g (97%), blaues Pulver

$C_{48}H_{50}N_8GeO_2$:	ber.:	C 68,34	H 5,97	N 13,28	Cl -
(843,6)	gef.:	C 68,13	H 5,79	N 13,85	Cl 0,29

Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer autentischen Probe überein.

7.5.2.6 Bis(carbodiimido)-tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(IV) (47)

Die Darstellung erfolgt entsprechend der Arbeitsvorschrift 7.5.2.1, nur darf zum Waschen kein Aceton, sondern ausschließlich Wasser verwendet werden. Ansatz: 0,84 g (1mmol) $TPcGe(OH)_2$

Ausbeute: 0,79 g (89%) türkisfarbenes Pulver

$C_{50}H_{50}N_{12}Ge$	ber.:	C 67,35	H 5,65	N 18,85
(891,6)	gef.:	C 67,20	H 5,54	N 18,51

IR-Spektrum s.Abb. 48

FD-MS ($CHCl_3$ m/e = 811 ($TPcGe^+$); 405 ($TPcGe^{2+}$).

TG: Abspaltung der Liganden und der t-Butylgruppen ab 315°C.

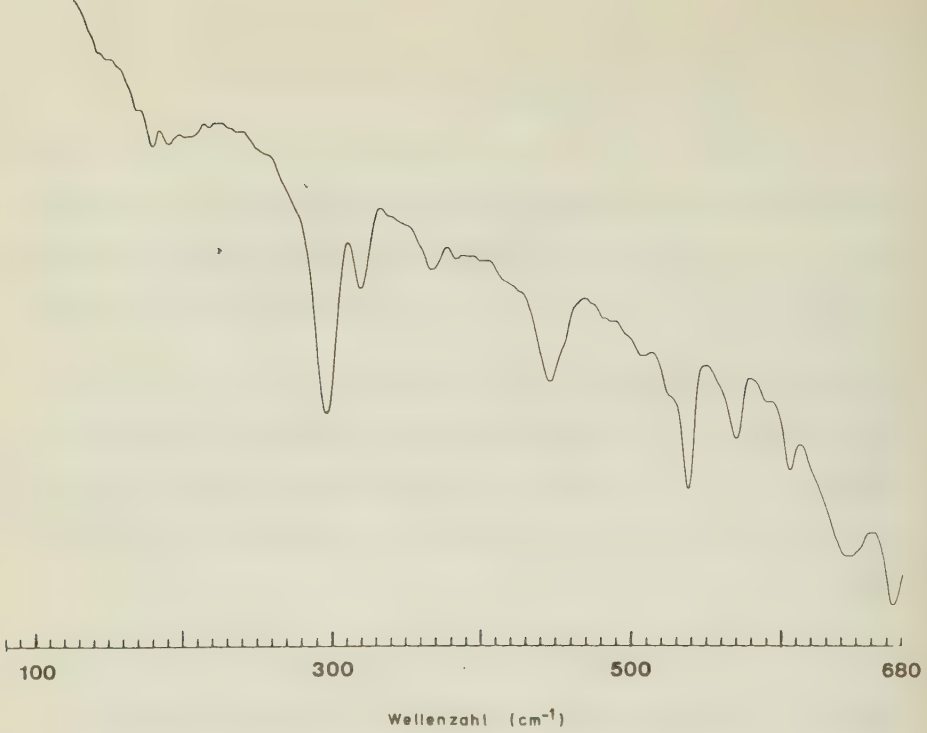


Abb. 56: FIR-Spektrum (PE) von $TPcGe(NCNH)_2$ (47)

Für die Übersetzung einiger russischer Artikel danke ich Frau Helena Sticker und Herrn Dipl.Chem. Siegfried Ettel.

1) Der Einfachheit halber wird im Text die elektrische spezifische Dunkelleitfähigkeit Siemens (S) cm $^{-1}$, der Kehrwert des spezifischen Widerstandes, als (elektrische) Leitfähigkeit bezeichnet. Lexikon Technik und exakte Naturwissenschaften, Fischer Seite 1834 (1972).

2) L.Brehmer, V.Steinbach, H.Höft, S.Kleber, Acta Polym. 34, 363 (1983).

3) Chemiker-Ztg., 1983, A 150.

4) H.J.Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1983).

5) G.Wegner, Angew.Chem., 93, 352 (1981).

6) D.A.Seanor, Adv.Polym.Sci., 4, 317 (1965).

7) H.Naarmann, Naturwiss., 56, 308 (1969).

8) W.A.Little, Phys.Rev. A 134, 1416 (1964).

9) N.F.Mott, E.A.Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxfort University Press, Oxfort 1979.

10) E.B.Yagubskii, M.L.Khidekel, Russ.Chem.Rev., 41, 1011 (1972).

11) M.Härtel, G.Koßmehl, G.Manecke, W.Wille, D.Wöhrle, D.Zerner, Angew.Macromol.Chem. 29/30, 307 (1973).

12) A.F.Garito, A.J.Heeger, Acc.Chem.Res., 7, 232 (1974).

13) H.J.Keller, Umschau, 75, 543 (1975).

14) W.D.Metz, Science, 190, 450 (1975).

15) E.P.Goodings, Chem.Soc.Rev., 5, 95 (1976) und Endeavour, 34, 123 (1975).

16) J.S.Miller, A.J.Epstein, Prog.Inorg.Chem., 20, 1 (1976).

17) E.M.Engler, Chem.Techn., 4, 274 (1976).

18) H.Meier, Topics Current Chem. 61, 85 (1976).

19) R.C.Wheland, J.Am.Chem.Soc., 98, 3926 (1976).

20) J.J.André, A.Bieber, F.Gaultier, Ann.Phys., 1, 145 (1976).

21) A.J.Berlinsky, Cont.Phys., 17, 331 (1976).

22) A.D.Yoffe, Chem.Soc.Rev., 5, 51 (1976).

23) J.H.Perlstein, Angew.Chem., 89, 534 (1977).

24) I.A.Misurkin, A.A.Ovchinnikov, Russ.Chem.Rev., 46, 967 (1977).

25) G.Stucky, A.Schultz, J.Williams, Ann.Rev.Mat.Sci.,7, 301 (1977).

26) Z.G.Soos, J.Chem.Educ., 55, 546 (1978).

27) G.Domanski, Funkschau, 1978, 1137.

28) M.Stolka, D.M.Pai, Adv.Polym.Sci., 29, 1 (1978).

29) J.O.Williams, Prog.Phys.Org.Chem., 12, 159 (1978).

30) Chemical + Engeneering, 1980, 36.

31) H.Block, Adv.Polym.Sci., 33, 93 (1979).

32) J.B.Torrance, Acc.Chem.Res., 12, 79 (1979).

33) G.Koßmehl, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 83, 417 (1979).

34) A.J.Berlinsky, Rep.Prog.Phys., 42, 1243 (1979).

35) R.H.Friend, D.Jerome, J.Phys., C 12, 1441 (1979).

36) M.M.Labes, P.Love, L.F.Nichols, Chem.Rev., 79, 1 (1979).

37) A.J.Epstein, J.S.Miller, Scient.Amer., 10, 52 (1979).

38) M.Hanack, Nachr.Chem.Tech., 28, 632 (1980).

39) P.Calvert, Nature, 284, 213 (1980).

40) J.Mort, Adv.Phys., 29, 367 (1980).

41) J.Mort, Science, 208, 819 (1980).

42) K.J.Wynne, G.B.Street, Naval Res.Rew., 33, 38 (1981).

43) G.B.Street, T.C.Clarke, IBM J.Res.Develop., 25, 51 (1981).

44) G.Wegner, Angew.Makromol.Chem., 94, 1o5 (1981).

45) D.J.Sandmann, J.Electr.Mat., 10, 173 (1981).

46) M.L.Khidekel, E.L.Zhilyaeva, Synth.Met., 4, 1 (1981).

47) P.Sayer, M.Gouterman, C.R.Connel, Acc.Chem.Res., 15, 73 (1982).

48) K.J.Wynne, G.B.Sreet, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 21, 23 (1982).

49) J.A.Ibers, L.J.Pace, J.Martinsen, B.M.Hoffman, Struct. Bonding, 50, 1 (1982).

50) H.Naarmann, Angew.Makromol.Chem., 109/110, 295 (1982).

51) K.Bechgaard, D.Jérome, Spektr.Wiss., 9, 38 (1982).

52) M.Hanack, G.Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

53) H.J.Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1983).

54) S.Roth, K.Menke, Kunststoffe, 73, 520 (1983).

55) D.Wöhrle, Adv.Polym.Sci., 50, 47 (1983).

56) B.M.Hoffman, J.A.Ibers, Acc.Chem.Res., 16, 15 (1983).

57) T.J.Marks, J.Polym.Sci., 70, 1 (1983).

58) G.Wedding, Phys.i.u.Zeit, 14, 98 (1983).

59) S.Roth, K.Menke, Naturwiss., 70, 550 (1983).

60) H.Shirakava, Bunseki, 1983, 759 (CA 99-24-195661).

61) M.Hanack, Chimia, 37, 238 (1983).

62) H.Münstedt, Plastverarbeiter., 34, 833, (1983).

63) K.Menke, Chem.i.u.Zeit, im Druck (1984).

64) A.Rembaum, R.Landel (Hrsg.), Electrical Conduction Properties of Polymers, J.Polym.Sci., C 17, 1967.

65) W.A.Little (Hrsg.), Proceedings of the International Conference on Organic Superconductors, J.Polym.Sci., C 29, 1970.

66) K.Masuda, M.Silver (Hrsg.), Energy and Charge Transfer in

Organic Semicionductors, Plenum Press, New York 1974.

67) H.G.Schuster (Hrsg.), One-Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York 1975.

68) L.Päl, G.Gruner, A.Janossy, J.Solyom (Hrsg.), Organic Conductors and Semiconductors, Lecture Notes in Physics, 65, Springer, New York, 1977.

69) H.J.Keller (Hrsg.), Low Dimensional Cooperative Phenomena, NATO ASI Ser. 7 B, Plenum Press, New York 1977.

70) H.J.Keller (Hrsg.), Chemistry and Physics of One Dimensional Metals, Plenum Press, New York 1977.

71) J.S.Miller, A.J.Epstein (Hrsg.), Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials, Ann.N.Y.Acad.Sci., 313, New York 1978.

72) W.E.Hatfield (Hrsg.), Molecular Metals, Plenum Press, New York 1979.

73) J.S.Miller, A.J.Epstein (Hrsg.), Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials, Ann.N.Y.Acad.Sci., 313, New York 1979.

74) G.Adler (Hrsg.), Organic Solid State Chemistry, Mol.Cryst. Liq.Cryst., 50, 1979.

75) S.Barisic, A.Bjelis, J.R.Cooper, B.Leontic (Hrsg.), Quasi One Dimensional Contuctors, Lecture Notes in Physics, 96, Springer, New York 1979.

76) L.Alcacer (Hrsg.), The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, D.Reidel Publ.Comp., Dordrecht 1980.

77) K.Carneiro (Hrsg.), Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Chem.Scripta, 17, (1981).

78) A.J.Epstein, E.M.Conwell (Hrsg.), Proceedings of the

International Conference on Low Dimensional Conductors, Mol.Cryst.Lic.Cryst., Vols. 77,79,81,83,86 (1982).

79) Polym.Prep.,Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem., 23, 73 (1982).

80) Y.Okamoto, W.Brenner, Organic Semiconductors, Reinhold Publ., New York 1964.

81) A.W.Toptschijew (Hrsg.), Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

82) F.Gutmann, L.E.Lyons, Organic Semiconductors, Wiley, New York 1967.

83) H.Meier, Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

84) T.J.Devreese, R.P.Evrard, V.E.van Doren (Hrsg.), Highly Conducting One-Dimensional Solids, Plenum Press, New York 1979.

85) N.F.Mott, E.A.Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2.Ed., Clarendon Press, Oxford 1979.

86) A.R.Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, first paperback edition 1980.

87) R.B.Seymour (Hrsg.), Conductive Polymers, New York 1981.

88) C.Hamann, J.Klein, H.Burghardt, Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter, F.Viehweg, Braunschweig 1981.

89) J.S.Miller (Hrsg.), Extended Linear Chain Compounds, Vols. 1-3, Plenum Press, New York 1982.

90) J.Mort, G.Pfister (Hrsg.), Electronic Properties of Polymers, J.Willy and Sons, New York 1982.

91) M.Hanack, A.Datz, R.Fay, K.Fischer, U.Keppeler, J.Koch, J.Metz, M.Mezger, O.Schneider, H.-J.Schulze in: T.S.Skotheim

(Hrsg.), Handbook on Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York 1984.

92) F.L.Vogel, Synthetic Metals, Elsevier Sequoia S.A., Lausanne 1979.

93) F.L.Vogel, Synth.Met. 1, 1 (1979).

94) H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.Mac Diarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger, J.Chem.Soc.,Chem.Commun, 1977, 578.

95) C.K.Chiang, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.Mac Diarmid, Phys.Rev.Lett. 39, 1098 (1977).

96) C.K.Chiang, M.A.Druy, S.C.Gau, A.J.Heeger, E.J.Louis, A.G.Mac Diarmid, Y.W.Park, H.Shirakawa, J.Am.Chem.Soc., 100, 1013 (1978).

97) H.Meier, W.Albrecht, U.Tschirwitz, Angew.Chem. 84, 1077 (1972).

98) Y.Tomkiewitz in loc.cit. 76.

99) A.J.Epstein in loc.cit. 76.

100) T.Toni, W.D.Gill, P.M.Grant, D.O.Cowan, A.N.Bloch, J.Am. Chem.Soc., 102, 3659 (1980).

101) G.B.F.Goff, BPat.804911 vom 12.6.1958.

102) H.Meier, W.Albrecht, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 73, 86 (1969).

103) Nachr.Chem.Tech.Lab., 30, 107 und 121 (1982).

104) D.Mac Innes Jr., M.A.Druy, P.J.Nigrey, D.P.Nairns, A.G.Mac Diarmid, A.J.Heeger, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1981, 317.

105) P.J.Nigrev, J.Elchem.Soc., 428, 1651 (1981).

106) M.Martin, J.-J. André, J.Simon, Nouv.J.Chim., 5, 485 (1981).

107) R.O.Loutfy, J.H.Sharp, J.Chem.Phys., 71, 1211 (1979) und ibid. 73, 2911 (1980).

108) S.Ikeno, M.Yokoyama, H.Mikawa, J.Pol.Sci.,Pol.Phys., 16, 717 (1978).

109) A.Merz, Nachr.Chem.Tech.Lab. 30, 16 (1982).

110) A.Merz, Nachr.Chem.Tech.Lab. 30, 118 (1982).

111) J.de Rosnay, La Recherche, 12, 870 (1981).

112) H.J.Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1982).

113) J.M.Ziman, Prizipien der Festkörpertheorie, Verlag Harry Deutsch, Zürich 1975.

114) C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4.Aufl., Oldenbourg, München 1976.

115) Das Bändermodell stellt zur Erklärung der Leitfähigkeit in synthetischen Leitern nur eine grobe Näherung dar. Für eine detaillierte Diskussion der Mechanismen vergl. loc.cit. 15.

116) Neben eindimensionalen gibt es auch zweidimensionale Leiter, z.B. Graphitintercalate, vergl.: N.Barthlett, E.M.Mc Quarron, B.W. Mc Quillan, T.E.Thompsom, Synth. Met., 1, 221 (1980).

117) H.Vahrenkamp, Chem.i.u.Zeit, 8, 112 (1974).

118) K.Krogmann, H.D.Hausen, Z.Anorg.Allg.Chem., 358, 67 (1968).

119) G.B.Street, R.L.Greene, IBM Res.Dev., 21, 99 (1977).

120) G.A.Thomas, Phys.Rev., B 13, 5105 (1976).

121) S.Etemad, Phys.Rev., B 13, 2254 (1976).

122) J.F.Rabolt, T.C.Clarke, K.K.Kanazawa, J.R.Reynolds, G.B.Street, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1980, 347.

123) L.W.Shacklette, R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller, R.H.Baughman, Synth,Met, 1, 307 (1979).

124) D.M.Ivoy, G.G.Miller, J.M.Sowa, L.W.Shacklette, R.H.Baughman, J.Chem.Phys. 71, 1506 (1979).

125) R.H.Baughman, L.W.Shacklette, R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller, M.Lahav, Bull.Am.Phys.Soc., 25, 314 (1980).

126) K.K.Kanazawa, F.A.Diaz, R.H.Geiss, W.D.Gill, J.F.Kwak, J.A.Logan, J.F.Rabolt, G.B.Street, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1979, 854.

127) T.Yamamoto, K.Sanechika, A.Yamamoto, J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed. 18, 9 (1980).

128) R.R.Chance, L.W.Shacklette, G.G.Miller, D.M.Ivory, J.M. Sowa R.L.Elsenbauner, R.H.Baughman, J.Chem.Soc.,Chem. Commum., 1980, 349.

129) G.E.Wnek, J.C.W.Chien, F.E.Karasz, C.P.Lillya, Polymer, 20, 1441 (1979).

130) H.W.Gibson, F.C.Bailey, A.J.Epstein, H.Rommelmann, J.M.Pochan,, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1980, 426.

131) P.Denisevich, Y.S.Papir, V.P.Kurkov, S.P.Current, A.H.Schroeder, S.Suzuki, Polymer Preprints, 24, 330 (1983).

132) J.L.Petersen, C.J.Schramm, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 99, 286 (1977).

133) K.Fischer, M.Hanack, Angew.Chem.Suppl., 1983, 1072.

134) C.J.Schramm, R.P.Scaringe, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, J.A.Ibers, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 102, 6702 (1980).

135) J.Martinsen, L.J.Pace, T.E.Phillips, B.M.Hoffman, J.A. Ibers, J.Am.Chem.Soc., 104, 83 (1982).

136) Y.Iyechika, K.Yakushi, I.Ikemoto, H.Kuroda, Acta Cryst., B 38, 766 (1982).

137) A.A.Berlin, A.I.Sherle, Inorg.Macromol.Rev. 1, 235 (1971).

138) D.Wöhrle, Adv.Polym.Sci., 10, 35 (1972).

139) A.A.Berlin, I.A.Sherle, Russ.Chem.Rev. 48, 1125 (1979).

140) F.L.Vogel, Synth.Met., 1, 279 (1980).

141) H.Selig, L.B.Ebert, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 23, 281 (1980).

142) L.B.Coleman, S.K.Khawna, A.F.Garito, A.J.Heeger, B.Morosin, Phys.Lett., A 42, 15 (9172).

143) A.J.Epstein, S.Ethemad, A.F.Garito, A,J.Heeger, B.Morosin, Phys.Lett., A 42, 952 (1972).

144) M.Hanack, F.F.Seelig, J.Strähle, Z.Naturforsch. 34a, 983 (1979).

145) F.F.Seelig, Z.Naturforsch., 34a, 986 (1979).

146) M.Hanack, H.-J.Schulze, Veröffentlichung in Vorbereitung.

147) J.Metz, M.Hanack, J.Am.Chem.Soc., 105, 828 (1983).

148) F.F.Seelig, Z.Naturforsch., 37a, 1158 (1982).

149) D.Wöhrle, G.Meyer, Mat.Science, VII, 266 (1981).

150) K.Mitulla, Dissertation, Tübingen 1981.

151) K.Fischer, M.Hanack, Chem.Ber., 116, 1860 (1983).

152) M.Hartmann, G.Meyer, D.Wöhrle, Macromol.Chem., 176, 1919 (1975).

153) R.S.Nohr, P.M.Kuznesof, K.J.Wynne, M.E.Kenney, P.G. Siebenman, J.Am.Chem.Soc., 103, 4371 (1980).

154) R.Taube, H.Drevs, Z.Anorg.Chem., 429, 5 (1977).

155) O.Schneider, M.Hanack, Angew,Chem. 95, 8o4 (1983).

156) C.Hedtman-Rein, Diplomarbeit, Tübingen 1984.

157) W.Hiller, J.Strähle, A.Datz, M.Hanack, W.E.Hatfield, L.W.ter Haar, P.Gütlich, J.Am.Chem.Soc., 106, 329 (1984).

158) O.Schneider, M.Hanack, Chem.Ber., 116, 2088 (1983).

159) K.Ukei, Acta Cryst., B 29, 2290 (1973).

160) J.E.Owen, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 1, 334 (1962).

161) W.E.Kroenke, L.E.Sutton, R.D.Joyner, M.E.Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).

162) J.E.Owen, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 1, 334 (1962).

163) G.Meyer, D.Wöhrle, Makrormol.Chem., 175, 174 (1974).

164) K.F.Schoch, B.R.Kundalkar, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 101, 7071 (1979).

165) C.W.Dirks, J.W.Lyding, K.F.Schoch, C.R.Kannewurf, T.J. Marks, Org.Coat.Plast.Chem., 43, 646 (1980).

166) P.M.Kuznesof, R.S.Nohr, K.J.Wynne, M.E.Kenney, J.Macromol. Sci.-Chem. A 16, 299 (1981).

167) J.P.Linsky, T.R.Paul, R.S.Nohr, M.E.Kenney, Inorg.Chem. 19, 3131 (1980).

168) P.M.Kuznesof, K.J.Wynne, M.E.Kenney, J.Chem.Soc.,Chem. Commun., 1980, 121.

169) R.S.Nohr, K.J.Wynne, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1981, 1210.

170) T.Inabe, C.R.Kannewurf, J.W.Lyding, M.K.Moguel, T.J.Marks, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 93, 355 (1983).

171) T.J.Marks, K.F.Schoch, B.R.Kundalkar, Synth.Met. 1, 337 (1979).

172) B.N.Diel, T.Inabe, J.W.Lyding, K.F.Schoch, C.R.Kannewurf, T.J.Marks, Polym.Prepr.,Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem., 23, 124 (1982).

173) C.W.Dirk, E.A.Mintz, K.F.Schoch, T.J.Marks, J.Macromol. Sci.-Chem., A 16, 275 (1981).

174) J.A.Ibers, L.J.Pace, J.Martinsen, B.M.Hoffman, Struct. Bonding 50, 1 (1982).

175) R.P.Linstead, M.Whalley, J.Chem.Soc., 1952, 4839.

176) A.Braun, J.Tcherniac, Ber., 40, 2709 (1907).

177) H.de Diesbach, E.von der Weid, Helv.Chim.Acta, 10, 886 (1927).

178) G.T.Byrne, R.P.Linstead, A.R.Lowe, J.Chem.Soc., 1934, 1014.

179) C.E.Cent, R.P.Linstead, J.Am.Chem.Soc., 1934, 1027.

180) K.M.Smith (Hrsg.), Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsever, New York 1976.

181) P.Dolphin (Hrsg.), Porphyrins, Vol. I-VII, Academic Press, New York, 1978/1979.

182) R.P.Linstead, E.G.Noble, J.Chem.Soc., 1937, 933.

183) J.H.Hellberger, Lieb.Ann.Chem., 529, 205 (1937).

184) R.Sappok, Phthalocyanine, in: Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4,Aufl., Bd. 18 Seite 501, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

185) K.Kasuga, M.Tsutsui, Coord.Chem.Rev., 32, 67 (1980).

186) A.L.Moser, F.H.Moser (Hrsg.), The Phthalocyanines, Vol.I u. II, CRC Press Inc., Florida 1983.

187) L.Edwards, M.Gouterman, C.B.Rose, J.Am.Chem.Soc., 98, 7638 (1976).

188) A.Vogler, H.Kunkely, Angew.Chem., 90, 808 (1978).

189) V.N.Kopranenkow, E.A.Makarova, E.A.Luk'yanets, J.Gen.Chem. USSR, 51, 2353 (1981).

190) J.Martinsen, L.J.Pace, T.E.Phillips, B.M.Hoffman, J.A. Ibers, J.Am.Chem.Soc., 104, 83 (1982).

191) J.H.Hellberger, A.v.Rebay, D.E.Hevèr, Lib.Ann.Chem. 533, 197 (1938).

192) A.Vogler, Inorg.Chim.Acta, 40, 101 (1980).

193) T.J.Aartsma, M.Gouterman, C.Jochum, A.L.Kwiram, B.V.Pepich, L.D.Williams, J.Am.Chem.Soc., 104, 6278 (1982).

194) I.E.Zalevskii, V.N.Kotlo, A.N.Sevchenko, K.N.Solovev, S.F. Shkirman, Sov.Phys.Dokl., 18, 320 (1973).

195) K.N.Solovev, M.P.Tsvirko, T.F.Kachura, Opt.Spectrosc. 40, 391 (1976).

196) P.W.Lau, W.C.Lin, J.Inorg.Nucl.Chem., 37, 2389 (1975).

196b) F.M.Johnson, Mèmoires Société Royale des Sciences de Liège 6^{e} série, tome III, 1972, 391.

197) F.M.Johnson, NASA Contractor Report CR-1667, Nat.Aeronautics and Space Administr., Washington D.C. Nov. 1970.

198) F.H.Moser, A.L.Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York 1963.

199) A.B.P.Lever, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 7, 27 (1965).

200) G.Booth, Phthalocyanines in: K.Venkatamara (Hrsg.), Chemistry of Synthetic Dyes, Vol.5, Academic Press, New York 1971.

201) E.G.Meloni, L.R.Ocone, B.P.Block, Inorg.Chem., 6, 424 (1967).

202) H.-J.Uth, D.Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).

203) F.Baumann, B.Bienert, G.Rösch, H.Vollmann, W.Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).

204) D.E.Remy, Tetrahedron Lett., 24, 1451 (1983).

205) R.P.Linstead, G.A.Rowe, J.Chem.Soc., 1940, 1070.

206) R.P.Linstead, F.T.Weiss, J.Chem.Soc., 1950, 2975.

207) R.B.M.Koehorst, J.F.Kleibeuker, T.J.Schaafsma, D.A.de Bie, B.G.Geurtsen, R.N.Henrie, H.C.van der Plas, J.Chem.Soc., Perk.Tr.II, 1981, 1005.

208) J.Metz, O.Schneider, M.Hanack, Inorg.Chem., im Druck.

209) G.Pawlowski, M.Hanack, Synthesis, 1980, 287.

210) G.Pawlowski, M.Hanack, Synth.Commun., 11, 351 (1981).

211) S.V.Kharitonov, O.P.Yablonskii, V.A.Burmistrov, V.O.Berzin, Izo.Vyssh.Uchebn.Zaved.,Khim.Khim.Teknol., 25, 823 (1982).

212) C.O.Bender, R.Bonnett, R.G.Smith, J.Chem.Soc.,Perk.Tr.I, 1972, 771.

213) C.O.Bender, R.Bonnett, R.G.Smith, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1969, 345.

214) V.N.Kopranenkov, S.N.Dashkevich, E.Y.Luk'yanets, J.Gen. Chem.USSR, 51, 2165 (1981).

215) J.R.Sams, T.B.Tsin, Chem.Phys.Lett., 25, 599 (1974).

216) T.E.Phillips, R.P.Scaringe, B.M.Hoffman, J.A.Ibers, J.Am. Chem.Soc. 102, 3435 (1980).

217) J.M.Robertson, R.P.Linstead, C.E.Dent, Nature 135, 506 (1935).

218) J.M.Robertson, I.Woodward, J.Chem.Soc., 1937, 219.

219) J.M.Robertson, I.Woodward, J.Chem.Soc., 1940, 36.

220) I.Woodward, J.Chem.Soc., 1940, 601.

221) W.E.Bennett, D.E.Broberg, N.C.Baenzinger, Inorg.Chem., 12, 930 (1973).

222) A.Gieren, W.Hoppe, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1971, 413.

223) T.Kobayashi, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto, 56, 204 (1978).

224) J.C.Pommier, The Chemistry of Group IV Porphyrins and Phthalocyaninaes in Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds, 4, 91 (1979).

225) V.W.Day, T.J.Marks, W.A.Wachter, J.Am.Chem.Soc., 97, 4519 (1975).

226) T.J.Marks, D.J.Stojakovic, J.Am.Chem.Soc., 100, 1695 (1978).

227) O.Kennard, D.G.Watson, F.H.Allen, S.M.Weeds (Hrsg.), Molecular Structures and Dimensions, Vol 1-12, Class 49, Bohn, Scheltema and Holkewa Publishing Comp., Utrecht.

228) C.J.Brown, J.Chem.Soc.,A, 1968, 2488.

229) C.J.Brown, J.Chem.Soc.,A, 1968, 2494.

230) D.R.Swift, Ph.D.Thesis, Case Western University, 1970.

231) C.W.Dirk, T.Inabe. K.F.Schoch Jr., T.J.Marks, J.Am.Chem. Soc. 105, 1539 (1983).

232) B.N.Diel, T.Inabe, J.W.Lyding, K.F.Schoch Jr., C.A.Kannewurf, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 105, 1551 (1983).

233) B.D.Berezin, O.I.Koifman, Russ.Chem.Rev., 49 1188 (1980).

234) S.F.Vul'fson, O.L.Kaliya, O.L.Lebeder, E.A.Luk'yanets, J. Org.Chem.USSR, 12, 119 (1976).

235) A.Vogler, B.Rethwisch, H.Kunkely, J.Hütterman, J.O.Besenhard, Angew.Chem. 90, 1004 (1978).

236) A.Vogler, B.Rethwisch, H.Kunkely, J.Hütterman, Angew.Chem. 90, 1011 (1978).

237) C.L.Honeybourne, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1982, 744.

238) P.A.Barrett, R.P.Linstead, F.G.Rundall, J.Chem.Soc., 1940), 1979.

239) C.E.Dent, J.Chem.Soc., 1938, 1.

240) V.N.Kopranenkov, E.A.Makarova, S.N.Dashkevich, E.A.Luk'yanets, Khim.Geterotsikl.Soedin., 11, 1564 (1982).

241) J.H.Hellberger, D.B.Hevèr, Lib.Ann.Chem. 536, 173 (1938).

242) K.Fischer, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

243) P.J.Brach, S.J.Grammatica, O.A.Ossanna, L.Weinberger, J.Het.Chem., 70, 1403 (1970).

244) W.Koch, Diplomarbeit, Tübingen 1978.

245) Alle in dieser Arbeit beschriebenen TBP-Komplexe, mit Ausnahme der dotierten Verbindungen, sind im kristallinen Zustand blau, grün oder violett gefärbt. In Lösung oder in Nujolsuspension sind sie ausnahmslos alle intensiv grün. Diese Farbe verändert sich bei Verunreinigung der Komplexe über olivgrün bis schwarz.

246) W.C.Still, M.Kahn, A.Mitra, J.Org.Chem., 43, 2923 (1978).

247) M.Tief, L.J.Crane, J.Horvat, American Laboratory, März 1982.

248) H.Kobayashi, Y.Yanagawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 450 (1972).

249) J.E.Metz, Dissertation, Tübingen 1983.

250) O.Schneider, Dissertation, Tübingen 1983.

251) N.D.Farrell, A.J.Murray, J.R.Thornback, D.N.Dolphin, B.R.James, Inorg.Chim.Acta, 28, L144 (1978).

252) D.Dolphin, B.R.James, A.J.Murray, J.R.Thornback, Can. J.Chem., 58, 1125 (1980).

253) A.Vogler, H.Kunkely, Inorg.Chim.Acta, 44, L211 (1980).

254) F.Pomposo, D.Carruthers, D.V.Stynes, Inorg.Chem. 21, 4245 (1982).

255) U.Keppeler, W.K.Kobel, M.Hanack, Publikation in Vorbereitung.

256) W.K.Kobel, Dissertation, Tübingen 1983.

257) D.V.Stynes, Inorg.Chem., 16, 1170 (1977).

258) L.Malatesta, F.Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, J.Wiley and Sons, London 1969.

259) A.Vogler, Coordinated Isonitriles, in: I.Ugi (Hrsg.), Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971.

260) F.Bonati, G.Minghetti, Inorg.Chim.Acta, 9, 95 (1974).

261) Phenylisonitril ist nur begrenzt lagerfähig und muß (trotz seines extrem intensiven, üblen Geruches) jeweils kurz vor Gebrauch destilliert werden. Es lagert sich je nach Lagerbedingung mehr oder weniger schnell in Indigoderivate unter Blaufäbung um.

262) H.J.Yale, E.R.Spitzmüller, J.Heterocycl.Chem., 13, 443 (1976).

263) I.Ugi, DAS 1 158 500, 6.April 1962.

264) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer, K.Offermann, Angew. Chem., 77, 492 (1965).

265) J.E.Maskasky, M.E.Kenney, J.Am.Chem.Soc., 95, 1443 (1973).

266) C.K.Choy, J.R.Mooney, M.E.Kenney, J.Magn.Reson., 35, 1125 (1980).

267) J.N.Esposito, J.E.Lloyd, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 5, 1979 (1966).

268) T.R.Janson, A.R.Kane, J.F.Sullivan, K.Knox, M.E.Kenney, J.Am.Chem.Soc., 91, 5210 (1969).

269) A.R.Kane, J.F.Sullivan, H.D.Kenny, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 9, 1445 (1979).

270) J.E.Maskasky, J.R.Mooney, M.E.Kenney, J.Am.Chem.Soc., 94, 2132 (1972).

271) K.N.Solov'ev, V.A.Mashenkov, A.T.Gradyushko, A.E.Turkova, V.P.Lenzina, J.Appl.Spectrosc., 13, 1106 (1970).

272) E.Lorch, E.Breitmaier, Chem.-Ztg., 99, 87 (1975).

273) Y.B.Vysotsky, V.A.Kuzmitsky, K.N.Solovyov, Theoret. Chim. Acta, 59, 467 (1981).

274) A.R.Kane, Ph.D.Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1969.

275) U.Keppeler, W.Kobel, H.-U.Siehl, M.Hanack, Publikation in Vorbereitung.

276) T.Kobayashi, F.Kurokawa, N.Uyeta, E.Suito, Spectrochim. Acta, 26A, 1305 (1970).

277) T.Kobayashi, Spectrochim.Acta, 26A, 1313 (1970).

278) P.M.Treidel, Transition Metal-Isocyanide Complexes, in: F.G.A.Stone, R.West (Hrsg.), Advances in Organometallic Chemistry, Vol.II, Academic Press, New York 1973.

279) U.Keppeler, Arbeiten zur Dissertation.

280) J.J.Watkins, A.L.Balch, Inorg.Chem., 14, 2720 (1975).

281) Eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Struktur von Isocyaniden findet sich bei:

a) P.Fantucci, L.Naldini, F.Cariati, V.Valenti, C.Bussetto, J. Organomet Chem., 64, 109 (1974).

b) A.C.Sarapu, R.F.Fenske, Inorg.Chem., 14, 247 (1975).

c) J.A.S.Howell, J.-Y.Saillard, A.le Beuze, G.Jaouen, J.Chem. Soc.,Dalton, 1982, 2533.

282) R.C.Lord, A.L.Marston, F.A.Miller, Spectocim.Acta, 9, 113 (1975).

283) C.Carrigou-Lagrange, J.-M.Lebas, M.-L.Josien, Spectrochim. Acta, 12, 305 (1958).

284) J.Kincaid, K.Nakamoto, J.Inorg.Nucl.Chem., 37, 85 (1975).

285) M.Gouterman, Kap.1 in: D.Dolphin (Hrsg.), The Porphyrins, Vol.III, Academic Press, New York 1977.

286) C.Weiss Jr., J.Mol.Spectrosc., 44, 37 (1972).

287) M.Gouterman, J.Mol.Spectrosc., 6, 138 (1961).

288) L.Bajema, M.Gouterman, J.Mol.Spectrosc., 39, 421 (1971).

289) L.K.Lee, N.H.Sabelli, P.R.le Breton, J.Phys.Chem., 86 3926 (1982).

290) M.Gouterman, G.H.Wagniere, J.Mol.Spectrosc., 11, 108 (1963).

291) C.Weiss, H.Kobayashi, M.Gouterman, J.Mol.Spectrosc., 16, 415 (1965).

292) Ein genaueres MO-Schema findet sich in loc.cit. 290.

293) A.M.Schaffer, M.Gouterman, Theret.Chim.Acta, 25, 62 (1972).

294) P.Ford, De F.P.Rudd, R.Gaunder, H.Taube, J.Am.Chem.Soc., 90 1187 (1968).

295) B.W.Dale, Trans.Farady Soc., 65, 331 (1969).

296) A.B.P.Lever, S.R.Pickens, P.C.Minor, S.Licoccia, B.S.Ramaswamy, K.Magnell, J.Am.Chem.Soc., 103, 6800 (1981).

297) G.V.Quedraogo, C.Moore, Y.Richard, D.Benlian, Inorg.Chem., 20, 4387 (1981).

298) A.Antipas, J.W.Buchler, M.Gouterman, P.D.Smith, J.Am.Chem.Soc., 100, 3015 (1978).

299) P.G.Wright, P.Stein,J.M.Bruke, T.G.Spiro, J.Am.Chem.Soc., 101, 3531 (1979).

300) H.E.Toma, J.M.Malin, Inorg.Chem., 12, 1039 (1973).

301) O.Schneider, M.Hanack, Angew.Chem., 90, 391 (1980).

302) W.R.Scheidt, M.E.Frisse, J.An.Chem.Soc., 97, 17 (1975).

303) W.R.Scheidt, C.A.Reed, Chem.Rev., 81, 543 (1981).

304) M.Rouge'e, D.Brault, Biochem. 14, 4100 (1975).

305) H.D.Stidham, J.A.Chandler, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 397 (1965).

306) R.G.Vranka, E.L.Amma, Inorg.Chem., 5, 1020 (1966).

307) K.Brodersen, N.Hacke, G.Liehr, Z.Anorg.Allg.Chem., 409, 1 (1974).

308) M.Goldstein, F.B.Taylor, W.D.Unsworth, J.Chem.Soc.,Dalton, 1972, 418.

309) P.E.Carreck, M.Goldstein, E.M.McPartlin, W.D.Unsworth, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1971, 1634.

310) F.Kubel, J.Strähle, Z.Naturforsch., 26B, 441 (1981).

311) J.-J.Bonnet, Y.Jeannin, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4103 (1973).

312) J.Zarembowitch, L.Sebagh, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4113 (1973).

313) M.E.Gress, C.Creutz, C.O.Quicksall, Inorg.Chem., 20, 1522 (1981).

314) G.A.Foulds, D.A.Thornton, Spectrochim.Acta, 27A, 917 (1981).

315) J.Metz, O.Schneider, M.Hanack, Spectrochim.Acta, 38A, 1265 (1982).

316) J.Koch, M.Hanack, Chem.Ber., 116, 2109 (1983).

317) R.C.Lord, A.L.Marston, F.A.Miller, Spectrochim,Acta, 9, 113 (1957).

318) O.Schneider, M.Hanack, Angew,Chem., 95, 804 (1983).

319) G.H.Spencer, P.C.Cross, K.B.Wiberg, J.Chem.Phys., 35, 1939 (1961).

320) N.Kobayashi, M.Koshiyama, T.Osa, Chem.Lett., 1983, 163.

321) Kh.A.Khaidarov, V.F.Borodkin, Deposited Doc., 1981, SPSTL 624 Khp-D81; CA: 98-08-063801f.

322) P.A.Barret, C.E.Dent, R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1936, 1719.

323) J.F.Myers, G.W.R.Canham, A.B.P.Lever, Inorg.Chem., 14, 461 (1975).

324) C.Ercolani, G.Rossi, F.Monacelli, Inorg.Chim.Acta, 44, L 215 (1980).

325) B.D.Berezin, Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, Chinchester 1981.

326) T.G.Spiro (Hrsg.), Metal Ion Activation of Dioxygen, Wiley, New York 1980.

327) P.L.de Benneville, J.Org.Chem., 6, 462 (1941).

328) S.A.Mikhalenko, S.V.Barkanova, O.L.Lebedev, E.A.Luk'yanets, Zh.Obshch.Khim., 41, 2735 (1971).

329) B.W.Larner, A.T.Peters, J.Chem.Soc., 1952, 680.

330) J.Metz, G.Pawlowski, M.Hanack, Z.Naturforsch., 38b, 378 (1983).

331) M.Hanack, J.Metz, G.Pawlowski, DE 31 19 392 A1, 15.5.1981.

332) M.Hanack, K.Mitulla, G.Pawlowski, L.R.Subramanian, J.Org.-met.Chem., 204, 315 (1981).

333) M.Hanack, J.Metz, G.Pawlowski, Chem.Ber., 115, 2836 (1982).

334) G.Meyer, D.Wöhrle, Z.Naturforsch., 32b, 723 (1977).

335) M.Hartmann G.Meyer, D.Wöhrle, Makromol.Chem., 176, 831 (1975).

336) J.N.Esposito, L.E.Sutton, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 6, 1116 (1967).

337) L.Birkofer, A.Ritter, H.Goller, Ber.Chem.Ges., 96, 3289 (1963).

338) O.Steinfort, Dissertation, Marburg 1952.

339) A.J.Vogel, Textbook of Praktical Organic Chemistry, 4.Ed, Seite 718, New York 1978.

340) F.Vögtle, R.G.Lichtenthaler, M.Zuber, Chem.Ber., 106, 719 (1973).

341) G.B.Gechele, G.Stea, F.Manescalchi, A.Ciaperoni, G.Seme-zano, Europ.Polym.J., 2, 1 (1966).

342) J.Morgenstern, R.Mayer, Z.f.Chem., 10, 449 (1970).

343) J.E.Drake, M.E.Henderson, Can.J.Chem., 56, 465 (1978).

344) E.Lindner, K.-W.Rodatz, Z.anorg.allg.Chem., 437, 162 (1977).

345) M.A.Finch, C.H.van Dyke, Inorg.Chem., 14, 136 (1975).

346) G.Meyer, Dissertation, Berlin 1978.

347) J.Metz, Diplomarbeit, Tübingen 1979.

348) H.R.Kricheldorf, Liebigs Ann.Chem., 745, 81 (9171).

349) J.Pump, U.Wannagat, Angew.Chem., 74, 117 (1962).

350) R.Appel, M.Montenarh, Z.Naturforsch., 30b, 847 (1975).

351) J.Stenzel, W.Sundermeyer, Chem.Ber., 100, 3368 (1967).

352) A.S.Gordetsov, V.P.Kozyukov, I.A.Vostokov, S.V.Sheludyakova, Yu.I.Dergunov, V.F.Mironov, Russ.Chem.Rev., 51, 485 (1982).

353) I.A.Vostokov, Yu.I.Dergunov, A.S.Gordetsov, Zh.Obsh.Khim., 47, 1769 (1976).

354) I.A.Vostokov, J.Gen.Chem.USSR, 53, 499 (1983).

355) A.S.Gordetsov, S.E.Skobeleva, I.A.Vostokov, A.N.Egorochkin, Zh.Obsh.Khim., 50, 632 (1980).

356) J.Pump, E.G.Rochow, Z.anorg.allg.Chem., 330, 101 (1964).

357) T.W.Campbell, J.J.Monagle, J.Am.Chem.Soc., 84, 1493 (1962).

358) W.Neumann, P.Fischer, Angew.Chem., 74, 801 (1962).

359) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. CμD1°14, 8.Aufl., Seite 258, Verlag Chemie, Weinheim 1971.

360) Auf eine genauere Diskussion soll an dieser Stelle verzichtet werden; siehe dazu loc.cit. 352 und die dort zitierte Originalliteratur.

361) J.D.Murdoch, D.W.H.Rankin, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1972, 748.

362) J.D.Murdoch, D.W.H.Rankin, B.Beagley, J.Mol.Struct., 31, 291 (1976).

363) H.H.Wieder, Laboratory Notes on Electrical and Galvanometric Measurements, Elsevier, Amsterdam 1979.

364) D.Wöhrle, G.Koßmehl, G.Manecke, Makromol.Chem., 154, 111 (1972).

365) L.J.van der Pauw, Philips Res.Repts., 13, 1 (1958).

366) O.Schneider, M.Hanack, Angew.Chem.Suppl., 1982, 41.

367) Für eine genauere Diskussion siehe loc.cit. 250 und 249.

368) B.N.Diel, T.Inabe, N.K.Jaggi, J.W.Lyding, O.Schneider, M.Hanack, C.R.Kannewurf, T.J.Marks, L.H.Schwarz, J.Am. Chem.Soc., 106, 000 (1984).

369) K.J.Wynne, R.S.Nohr, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 81, 243 (1982).

370) W.Schönigèr, Microchim.Acta, 1955, 128; 1956, 869.

371) Th.Leipert, Microchem.Pregl.Festschrift 1929, 266.

372) H.Wagner, Microchim.Acta, 1957, 19.

373) Die Meßzelle wurde von W.Kobel und O.Schneider entwickelt und gebaut. Nähere Angaben dazu finden sich in loc.cit. 250 und 256.

374) W.Stöffler, Arbeiten zur Dissertation.

375) Nachbau nach loc.cit. 246 und Baker Instuctions 2/82, Baker Chemikalien, Groß Gerau.

376) J.A.Riddick, W.B.Bunger, Organic Solvents, 3.Aufl., Wiley Interscience, New York 1977.

377) R.Appel, R.Kleinstück, K.-D.Ziehn, Angew.Chem., 83, 143 (1971).

378) G.Pawlowski, Dissertation, Tübingen 1981.

379) S.Gabriel, A.Neumann, Chem.Ber., 26, 951 (1983).

380) R.J.Abraham, G.E.Hawkes, M.F.Hudson, K.M.Smith, J.Chem. Soc., Perkin II, 1975, 204.

381) H.D.Hardt, W.Müller, Z.allg.anorg.Chem., 313, 57 (1961).

382) J.N.Esposito, Ph.D.Thesis, Case Inst.Techn., Cleveland Ohio 1966.

383) J.N.Esposito, L.E.Sutton, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 6, 1116 (1967).

384) C.J.Pouchert, J.R.Campbell, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Milwaucee, Wiskonsin 1974.

385) C.J.Pouchert, The Aldrich Library of IR-Spectra, Ed.III, Milwaukee, Wisconsin 1981.

Lebenslauf

Konrad Ferdinand Fischer, geboren am 24. März 1955 in Köln-Mülheim, Sohn des Diplom-Chemikers Dr. Peter Fischer und seiner Ehefrau Doris Fischer, geb. Klein.

1961-1965	Grundschule in Köln-Flitthard und Odenthal
1965-1973	Nicolaus-Cusanus-Gymnasium in Berg.-Gladbach
1973	Abitur
1973-1975	Wehrdienst
1975-1978	Studium der Chemie an der Universität Köln
1977	Vordiplom
1978-1981	Studium der Chemie an der Universität Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Synthese und Eigenschaften von μ-Thiaphthalocyaninato-Germanium.
1981-1984	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Baudler, Bayer, von Brentano, Budzikiewicz, Gauglitz, Günther, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Hohlneicher, Hummel, Ilgenfritz, Jung, Kemmler-Sack, Kunze, Lindner, Lorenz, Meier, Oberhammer, Oelkrug, Pausewang, Rieker, Rundel, Schneider, Schuster, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Vogel, Woermann, Zeil, Zeller.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321